Über Chinonazin und Azophenol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt Dezember 1906

von

Max Benz

aus Ludwigsburg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Über Chinonazin und Azophenol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt Dezember 1906

von

Max Benz

aus Ludwigsburg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Meiner Mutter gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München angefangen und im Laboratorium des eidg. Polytechnikums zu Zürich vollendet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Ritter von Baeyer spreche ich für das meinen Studien entgegengebrachte Wohlwollen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0042

Inhaltsübersicht.

Seite

Erster Teil. Über Chinonazin.

Theoretischer Teil 9
Chinonazin 20
Verhalten von Azoanilin gegen Oxydationsmittel 22
Verhalten von o- und m-Azophenol gegen Oxydationsmittel . . 23
Zusammenfassung 24
Experimenteller Teil.
Oxydation von p-Azophenol 28
Chinonazin 29
Chinhydron des Chinonazins 32
Spaltung des Azins mit Säuren 33
Reduktion des Chinonazins 34
Oxydation des p-Dioxystilbens 35
Darstellung von Azoanilin 36
p-Acetamidodiazoamidobenzol 40
p-Amidodiazoamidobenzol 43
Oxydation von o- und m-Azophenol und Azoanilin 44

Zweiter Teil. Über Azophenol.

Theoretischer Teil 45
Vergleich der beiden p-Azophenole 49
Vergleich von p-, o- und m-Azophenol 51
Verbindungen der Oxyazokörper mit Mineralsäuren 52
Experimenteller Teil.
Darstellung von p-Azophenol α 54
Beschreibung von p-Azophenol α 56
Beschreibung von p-Azophenol β 58
Umwandlungen der beiden Formen 60
Tabelle für Entwässerung und Wasseraufnahme von p-Azophenol . 61
Phenylhydrazinsalze der p-Azophenole 61
Reaktion der p-Azophenole mit Ammoniak 62
Darstellung und Eigenschaften von o-Azophenol 64
Reaktion von o-Azophenol mit Ammoniak 65
m-Azophenol 66

I. Teil: Über Chinonazin.

Theoretischer Teil.

Der erste einfache Repräsentant der Chinonklasse, das p-Benzochinon, wurde im Jahre 1838 von Woskresensky[1]) in Liebigs Laboratorium entdeckt bei der Destillation von Chinasäure, einer Hexahydrotetraoxybenzoesäure, mit Braunstein und Schwefelsäure. Später wurde gefunden, dafs es aus vielen Benzolderivaten, namentlich aus Substitutionsprodukten wie Hydrochinon, p-Amidophenol, p-Phenylendiamin, p-Amidoazobenzol, durch Oxydation entsteht, z. B. mit Chromsäure, Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln; am besten gewinnt man es nach Nietzki[2]) aus Anilin mit kalter Chromsäuremischung.

Eine Konstitutionsformel stellte zuerst Graebe 1867 auf[3]), indem er Chinon als Superoxyd interpretierte und damit seine Beziehungen zum Hydrochinon und Chinhydron zu erklären versuchte. Diese Superoxydformel ist später durch die Anschauung von Fittig[4]) mehr und mehr verdrängt worden, der die Chinone als Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketogruppen betrachtet.

Dem Chinon reihten sich bald homologe, sowie kompliziertere Analoge an, z. B. das Diketon des Anthracens, das Anthrachinon, welches Laurent[5]) bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit

---

1) Annal. 27, 268 [1838].

2) Ber. 10, 1934 [1877]; Ber. 19, 1467 [1886].

3) Ztschr. Chem. 1867, 39; Annal. 146, 1 [1867]; 263, 16 [1891]; Ber. 7, 785 [1874].

4) Annal. 180, 23 [1875].

5) Annal. 34, 287 [1840].

Salpetersäure entdeckte; ferner erhielten Fittig und Ostermayer[1]) 1873 aus Phenanthren mit Chromsäure das Phenanthrenchinon, Groves[2]) 1873 aus Naphtalin, und Stenhouse und Groves[3]) 1877 aus einem Amidonaphtol α- bezw. β-Naphtochinon.

Das längst bekannte Cedriret erkannte Liebermann[4]) als Derivat eines hypothetischen Diphenochinons; A. W. Hofman[5]) gelang die Synthese des Coerulignons durch Oxydation von Pyrogalloldimethyläther, auch fand er die Identität des Cerdrirets mit dem Coerulignon. Ein ähnliches Zweikernchinon erhielten Baeyer und Schraube[6]) durch Oxydation von Tetrabromphtalein mit Salpeter-Schwefelsäure. In jüngster Zeit endlich stellten K. Auwers und Th. v. Markovits[7]) ein Tetramethyldiphenochinon dar durch Oxydation von vic. m-Xylenol mit verschiedenen Mitteln.

Die angeführten Methoden sind nun nur zur Darstellung solcher Chinone anwendbar, welche gegen Wasser oder hydroxylhaltige Flüssigkeiten ziemlich beständig sind, während empfindlichere Körper chinoider Konstitution zwar auf diese Arten entstehen, auch vielleicht nachgewiesen werden können — z. B. durch die Hinsbergsche Reaktion mit Benzolsulfinsäure —, aber infolge ihrer Zersetzlichkeit oder grofsen Polymerisationsfähigkeit sich nicht isolieren lassen. Das Fehlen eines Verfahrens für die Darstellung empfindlicher und unbeständiger Chinoide trat besonders zutage, als die Auffassung Nietzkis sich mehr und mehr Bahn brach, dafs grofse Farbstoffklassen chinoide Konstitution besitzen im Sinne der Fittigschen Chinonformel. Erst in den letzten Jahren haben die Arbeiten A. v. Baeyers die Triphenylmethanfarbstoffe mit Sicherheit auf Methylenchinone zurückgeführt, deren Abscheidung auch in einer Reihe von Fällen gelungen ist.

Zu einem wesentlichen Fortschritt führte die von Willstätter und Mayer[8]) gefundene Methode zur Darstellung von Chinondiimin durch Reduktion von Chinondichlordiimin in absolut ätherischer Lösung

1) Annal. 166, 365 [1873].
2) Annal. 167, 357 [1873].
3) Annal. 189, 145 [1877].
4) Annal. 169, 221 [1873].
5) Ber. 7, 78 [1874]; 8, 68 [1875].
6) Ber. 11, 1301 [1878].
7) Ber. 38, 226 [1905].
8) Ber. 37, 1494 [1904].

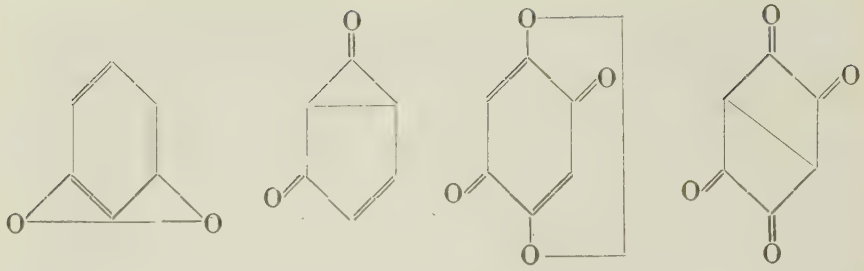
mit Chlorwasserstoff und Zersetzen des entstandenen Chinonimoniumchlorids mit Ammoniak. Doch erfordert die grofse Unbeständigkeit des Chinondiimins gegen Wasser, Alkalien und Säuren ein so peinlich genaues Arbeiten, dafs seine Gewinnung ein äufserst schwieriger Prozefs ist. Ein wertvolles Resultat aber war es, so den Körper genauer kennen zu lernen, namentlich zu zeigen, dafs diese Muttersubstanz mehrerer Farbstoffe selbst farblos ist.

Die Kenntnis der Eigenschaften, namentlich der Unbeständigkeit, war die Grundlage für eine Gewinnungsmethode, die dem Charakter unbeständiger Chinoide Rechnung trägt. Eine derartige, hervorragend elegante und bequeme Darstellungsweise haben Willstätter und Pfannenstiel[1]) gefunden. Sie schüttelten nämlich die ätherische oder benzolische trockene Lösung der zu oxydierenden Substanz mit frischgefälltem, besonders sorgfältig von Wasser befreitem Silberoxyd und erhielten so durch Konzentration der Flüssigkeit und Kristallisierenlassen völlig reine Chinone. Sie stellten aus p-Phenylendiamin[2]) und p-Amidophenol[3]), sowie ihren Methylderivaten die entsprechenden Chinoide dar; ferner gelangten die Autoren vom Brenzkatechin zu dem längst gesuchten o-Chinon[4]), das in leuchtend hellroten, geruchlosen, wenig beständigen Tafeln kristallisierte.

Die Hauptbedeutung dieser Methode liegt daran, dafs bei ihrer Anwendung eine sofortige Polymerisation der entstandenen Chinoide nicht stattfindet und damit deren direkter Nachweis ermöglicht wird, auch wenn sie noch so unbeständig sind. Infolgedessen kann mit ihrer Hilfe untersucht werden, ob ein aromatischer Körper Neigung zeigt, leicht in eine chinoid konstituierte Verbindung überzugehen. Nach Versuchen von A. Pfannenstiel[5]) hat sich nämlich ergeben, dafs Oxydation nur dann eintrat, wenn der zu erwartende Körper gemäfs der von Fittig vorgeschlagenen Auffassung der Chinone als Diketone formuliert werden konnte. So hat bei Resorcin und 1-4-Dioxychinon, deren Oxydationsprodukte als Metachinone nur nach Graebe als Superoxyde oder unter Zuhilfenahme diagonaler Bindungen formuliert werden können, keine Oxydation stattgefunden:

---

1) Ber. 37, 4606 [1904].
2) Ber. 37, 4606 [1904].
3) Ber. 37, 4607 [1904].
4) Ber. 37, 4744 [1904].
5) Ber. 38, 2350 [1905].



Daraus darf man aber nicht den Schlufs ziehen, dafs m-Chinone überhaupt nicht existenzfähig sind, denn, wie später gezeigt werden wird, gibt es auch Phenole und Amine, allerdings von komplizierterer Zusammensetzung, welche mit Silberoxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht reagieren, trotzdem der Formulierung ihrer chinoiden Oxydationsprodukte als Dihydrobenzolderivate nichts im Wege steht.

Ein weiteres geeignetes Mittel zur Darstellung empfindlicher Chinone haben Willstätter und Kalb im Bleisuperoxyd gefunden, das sie auf eine Lösung des zu oxydierenden Körpers in indifferenten Flüssigkeiten einwirken liefsen. Sie bedienten sich seiner mit Erfolg bei Untersuchungen in der Diphenylreihe, so gelang ihnen die Darstellung des p-Diphenochinons[1]) durch Behandeln der benzolischen Lösung von p-Diphenol mit Bleisuperoxyd in der Hitze. Willstätter und Pfannenstiel[2]) wandten es auch statt Silberoxyd an zur Gewinnung des schon von E. v. Bandrowsky[3]) in unreinem Zustande erhaltenen Chinondiphenyldiimins. Jedoch hat das Arbeiten mit Bleisuperoxyd den Nachteil, dafs man sehr grofse Mengen davon anwenden mufs, ferner hält es hartnäckig Substanz fest, so dafs die Ausbeute häufig schlecht ist; endlich ist es sehr schwer völlig von Wasser zu befreien.

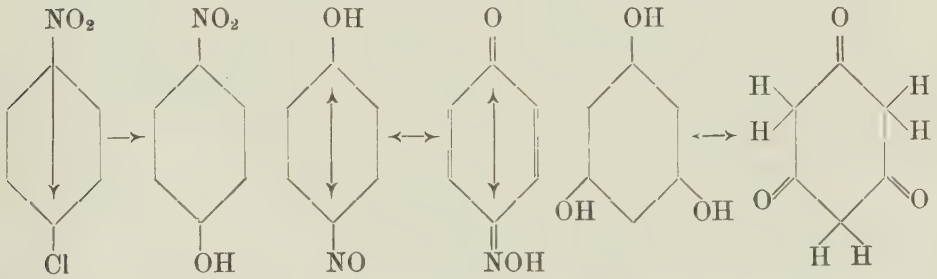
Kalb[4]) hat beim Diphenol auch Ferricyankalium als Oxydationsmittel angewandt; das Chinon entsteht damit zwar sehr rasch, aber weil man natürlich in wäfsriger Lösung arbeiten mufs, in einer sehr zersetzlichen Form.

Die Bildung der Chinone nach den genannten älteren und neueren Methoden regt zu theoretischen Betrachtungen an. Bei der

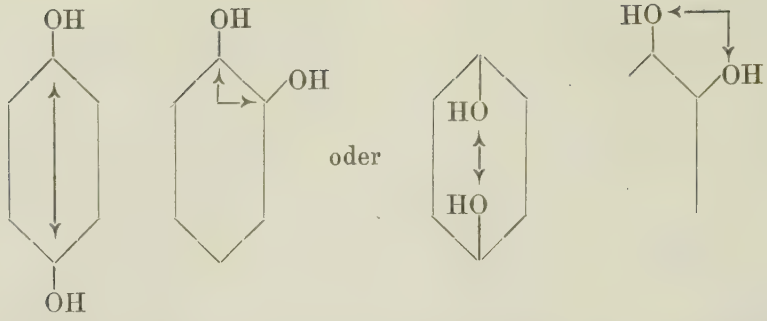
---

1) Ber. 38, 1235 [1905].
2) Pfannenstiel, Dissertation, München, pag. 37.
3) Monatsh. 7, 375 [1886]; 8, 475 [1887].
4) Dissertation, München 1905, pag. 22.

Oxydation von Brenzkatechin und Hydrochinon mittelst Silberoxyd verläuft die Reaktion so, dafs zuerst das Silbersalz der Phenole entsteht, welches dann sofort zerfällt zu dem Chinon und metallischem Silber. Bei den Aminen ist eine solche intermediäre Salzbildung weniger wahrscheinlich. Das Metall ist also so locker an den Sauerstoff gebunden, dafs es sehr leicht abgestofsen wird. Ebenso ist es der Fall bei der Oxydation mit Ferricyankalium. Man geht hier von dem Alkalisalz des Phenols aus, das mit dem Reagenz das entsprechende Chinon und Ferrocyankalium bildet. Es läfst sich nun annehmen, dafs zwischen den o- und p-ständigen Kohlenstoffatomen und damit auch zwischen den daran gebundenen Gruppen und Atomen Beziehungen walten, welche eine leichte Beweglichkeit dieser Gruppen und Atome verursachen. Es sind ja viele Fälle bekannt, wo eine Nitro- oder Hydroxylgruppe auf in o- oder p-Stellung befindliche Substituenten „auflockernd“ wirkt, sei es nun, dafs der Substituent sehr leicht ausgetauscht werden kann, z. B. beim Übergang von o- und p-Chlornitrobenzol mit Alkalien in Nitrophenol, oder dafs ein Wasserstoffatom einer Gruppe leicht beweglich wird, eine Erscheinung, die in das Gebiet der Tautomerie gehört. Ich erinnere hier an p-Nitrosophenol, Phloroglucin, die von Auwers und Zincke als Pseudophenole bezeichneten Substanzen, ferner an die Muttersubstanz der neuerdings von Hantzsch entdeckten zweiten Formen von Nitrophenolestern. Im erstgenannten Falle, beim Nitrochlorbenzol, findet Übergang von indifferentem Körper in Säure statt, ohne dafs im Wesen des Benzolkernes selbst eine Änderung stattfindet; bei den übrigen Beispielen dagegen tritt Umwandlung in ganz oder teilweise hydroaromatische Körper ein:



Diese Beziehungen lassen sich im Schema durch Pfeilstriche ausdrücken; bei den die Oxydation vermittelnden Kräften ist folgende Anordnung denkbar:



Bei der Entstehung von Chinoiden, auch nach den gewöhnlichen Methoden, kann die gleichzeitige Wegoxydation zweier Wasserstoffatome am besten mit Hilfe der Annahme solcher Beziehungen erklärt werden, wobei die Kohlenstoffatome oder die daran haftenden Substituenten miteinander durch eine Art Bindung verknüpft wären, die durch die Pfeile veranschaulicht wird. Die zwei Wasserstoffatome müssen gleichzeitig entfernt werden, weil die Existenz eines „halbseitigen" Chinons, entstanden durch Wegnahme nur eines Wasserstoffs, theoretisch unmöglich ist.

Es können Beziehungen in o- oder p-Stellung statthaben; bei Phloroglucin ist beides möglich. In 1-3-Stellung sind solche Beeinflussungen wohl nicht vorhanden, wenigstens lockert eine m-ständige Nitrogruppe nicht auf. Man findet also eine merkwürdige Übereinstimmung mit der Möglichkeit chinoider Formulierung im Sinne Fittigs. Was übrigens m-Chinone anbelangt, so sind sie nach der Meinung einiger Forscher nicht unmöglich. E. Ch. C. Baly[1]) nimmt bei einer theoretischen Betrachtung ihre vorübergehende Bildung an, H. Kauffmann[2]) stellt eine Formel auf mittelst Thielescher Partialvalenzen, endlich schliefst Hantzsch[3]) auf ihre Existenzfähigkeit durch Vergleich mit der Farbe von o-, m- und p-Nitrophenolaten, sowie aus der Darstellung eines Hydrochinondicarbonesters, der chinoid sein mufs.

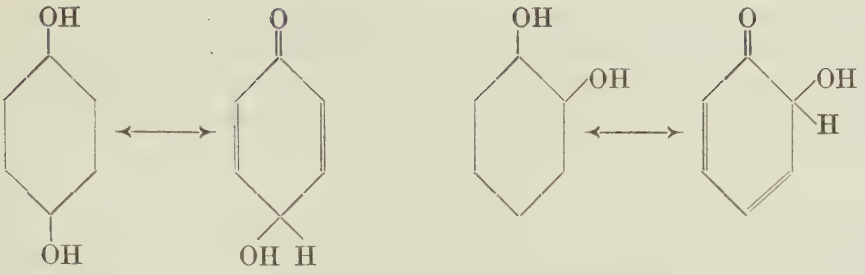
Denkbar ist auch das Chinoidwerden durch Annahme einer Tautomerie im Sinne folgender Strukturformeln:

---

1) Edw. Ch. C. Baly, W. H. Edwards und Alf. W. Stewarts, Journ. chem. Soc. 89, 514 [1906].

2) Ber. 39, 1964 [1906].

3) Ber. 39, 1095, 3099 [1906].



Hier wären die beiden zu entfernenden Wasserstoffatome an einem Kohlenstoff; die Oxydation unter Bildung des völligen Chinons ginge also wohl leichter. Indessen sind für die Existenz solcher chinolartig konstituierter Körper, Pseudophenole, keine sicheren Anhaltspunkte bekannt.

L. Kalb hat aus der Oxydierbarkeit von p-p'-Dioxydiphenyl und Benzidin zu Chinoiden gefolgert, dafs auch beim Diphenyl eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.[1]) Hier müfsten dann aber die mittelständigen, die beiden Ringe verbindenden Kohlenstoffatome die Rolle des Vermittlers spielen, wenn man nicht ein Wirken der Bindung an der Peripherie in Betracht zieht:

Das zweite Schema würde an die von Nietzki[2]) erwogene Azobenzolformel erinnern, abgesehen von den Doppelbindungen.

Sicherlich ist die 4-4'-Stellung im Diphenyl ähnlich der im Benzol, jedoch zeigt sich eine Abschwächung der Oxydierbarkeit, indem Benzidin erheblich träger oxydiert wird als o- oder p-Phenylendiamin und o-Diphenol mit dem Oxydationsmittel überhaupt nicht reagiert.

Es bot nun Interesse, zu untersuchen, ob auch solche Zweikernchinone durch Oxydation herzustellen sind, bei denen die beiden Benzolringe nicht direkt zusammenhängen, sondern durch beliebige Gruppen getrennt sind. Der Angriff mufs an den Enden des Systems

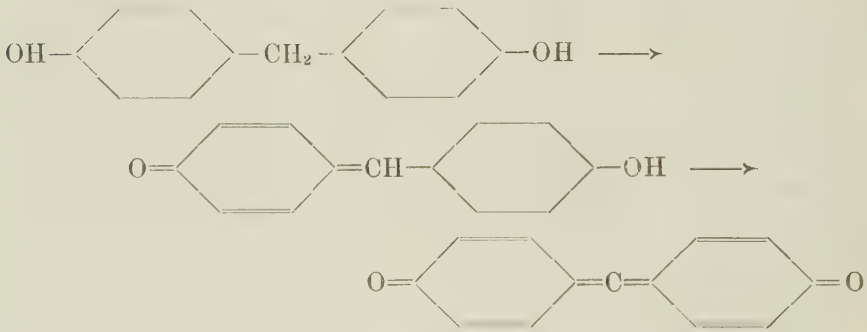
1) Dissert. München 1905, pag. 11.

2) Chemie d. org. Farbstoffe pag. 12 [4. Auflage].

gleichzeitig erfolgen können und die verbindende Gruppe mufs zur Absättigung der Chinone vier verfügbare Valenzen enthalten.

Diphenylaminderivate dürften ausgeschlossen sein; ein 4-4′-Dioxydiphenylamin würde wohl einfach als p-substituiertes Amidophenol, das ja sehr leicht oxydiert wird, ein Einkernchinon geben.

Dioxydiphenylmethan dagegen wäre zur Oxydation geeignet, jedoch gibt schon Kalb[1]) an, dafs es ihm nicht gelang, dasselbe zu einem Chinon zu oxydieren. Bei diesem Körper müfsten vier Wasserstoffatome entfernt werden, wovon zwei am Methankohlenstoff befindlich; und zwar könnte zuerst ein Einkernchinon entstehen, das dann weiter oxydiert würde:



Methylenchinone sind mehrfach schon dargestellt worden; z. B. hat Zincke aus p-Oxy- und p-p′-Dioxydiphenylmethan durch Behandeln mit Brom und Zersetzung des entstandenen halogensubstituierten Pseudobromids mit Wasser Benzylidendibromchinon[2]) und Hexabromoxybenzylidenchinon[3]) erhalten. Hierhin gehört auch Diphenylchinomethan, das A. Bistrzycki und C. Herbst[4]) durch Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols mittelst Chlorwasserstoff erhalten haben, gleichzeitig mit Baeyer und Hallensleben[5]); welchen Körper dann Baeyer und Villiger[6]) unter dem Namen „Fuchson“ der Nomenklatur der Triphenylmethanfarbstoffe zugrunde legten.

---

1) Dissert., München 1905, pag. 11.
2) Zincke u. Walter, Annal. 334, 367 [1904].
3) Zincke u. Krügener, Annal. 330, 61 [1904].
4) Ber. 36, 2335 [1903].
5) Ber. 36, 2774 [1903].
6) Ber. 37, 2848 [1904].

Wenn nun beim Dioxydiphenylmethan die Oxydationsmittel nicht angreifen, so kann dies daher rühren, dafs die Methylengruppe $-CH_2-$ die Leitung der p-Wirkung nicht überträgt; da auch nicht ein einziger Benzolkern chinoid wird, ist die genannte Methode wohl nicht geeignet, Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden wegzunehmen, also zur Darstellung von Methylenchinonen nicht passend.

Zur Darstellung von Zweikernchinonen kommen ferner in Betracht solche Körper, bei denen die beiden Benzolringe durch Gruppen wie $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$ zusammengehalten werden, also Derivate des Dibenzyls, Stilbens, Tolans, sowie Azokörper.

Das Dioxydibenzyl würde wohl in Übereinstimmung mit dem Methanderivat überhaupt nicht reagieren, wäre dies aber doch der Fall, so entstünde durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome zunächst nur Dioxystilben, ev. unter Umlagerung eines zuerst entstandenen Chinons:

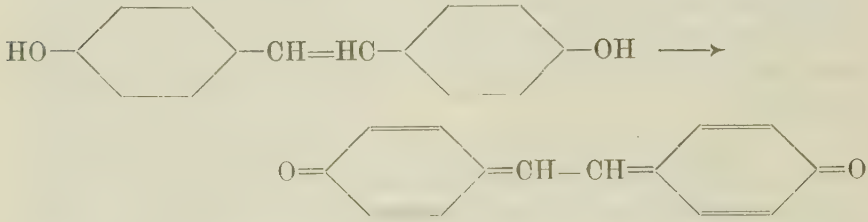
$$OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH \quad -2H \quad =$$
$$O=C_6H_4=CH.CH_2.C_6H_4.OH \quad = \quad OH.C_6H_4.CH=CH.C_6H_4.OH.$$

Th. Zincke hat sich bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenen auf Phenole auch mit Dioxystilben beschäftigt. Er fand, dafs beim Behandeln von p-p′-Dioxystilben in Eisessiglösung mit Brom oder Chlor bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Substitution im Benzolkern Pseudohalogenide entstehen, welche mit Wasser oder Natriumacetatlösung Halogenwasserstoff abspalten und in halogensubstituierte Stilbenchinone übergehen [1]). Durch Einwirkung von Brom unter starker Kühlung erhielt er ein Pseudodibromid [2]), das dann reines Stilbenchinon lieferte. Nebenbei erwähnt er kurz [3]), dafs Stilbenchinon unter intermediärer Bildung des Chinhydrons auch entsteht durch Oxydation von Dioxystilben mit Eisenchlorid unter Zusatz von Calciumcarbonat, um die entstehende Salzsäure zu binden. Nach seinen Angaben bildet Stilbenchinon [4]) kleine hellrote Nadeln und ist in den meisten Lösungsmitteln

1) Zincke u. Fries, Annal. 325, 20 [1902].
2) Zincke u. Münch, Annal. 335, 167 [1904].
3) Annal. 335, 171 [1904].
4) Annal. 335, 168 [1904].

schwer löslich; zum Teil geht es mit ihnen Verbindungen ein. Umkristallisieren läfst es sich am besten aus heifsem Toluol; von Zinnchlorür wird es zu Dioxystilben reduziert.

Ich habe das Verhalten des p-Dioxystilbens zu Silberoxyd, Bleisuperoxyd, sowie Ferricyankalium untersucht und gefunden, dafs es von allen drei Oxydationsmitteln in Stilbenchinon verwandelt wird:

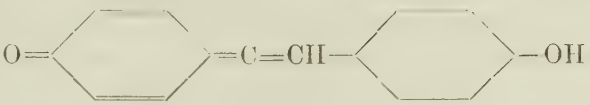


Die Methode der Oxydation mit Silberoxyd in Äther eignet sich nicht zur Darstellung des Chinons, da das p-Dioxystilben in Äther schwer löslich ist. Schüttelt man eine Suspension des Körpers in Äther mit Silberoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit zwar sehr rasch grünlichgelb, hinterläfst aber beim Eindunsten fast keinen Rückstand. Besser geht es mit Bleidioxyd. Man kocht die Lösung des Dioxystilbens in heifsem Benzol einige Zeit mit viel Bleisuperoxyd und filtriert dann die rote Flüssigkeit ab. Beim Erkalten kristallisiert das Oxydationsprodukt aus, wenngleich nicht in guter Ausbeute, da der Bleischlamm hartnäckig einen grofsen Teil der Substanz zurückhält. Man gewinnt so das Chinon in schönen dem Diphenochinon ähnlichen Nadeln. Sehr leicht entsteht es durch Oxydation der alkalischen Lösung des Dioxystilbens mit Ferricyankalium, aber so erhält man es als eine orangerote, schwer zu trocknende Masse, welche beim Aufbewahren Zersetzung erleidet.

Das Stilbenchinon ist isomer mit dem Dioxytolan: $OH.C_6H_4.C{-}C{-}C_6H_4.OH$. Die obige Formulierung entspricht der Annahme, dafs die Oxydation an den Hydroxylgruppen stattfindet und das Produkt keine Umlagerung erleidet. Zincke und Münch[1]) haben die interessante Beobachtung gemacht, dafs p-Dioxytolan von conc. Schwefelsäure in einen roten chinonartigen Körper verwandelt wird, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Sie haben ihn nicht

1) Annal. 335, 159 [1904].

eingehender untersucht, glauben aber, dafs seine Konstitution folgender Formel entspreche:

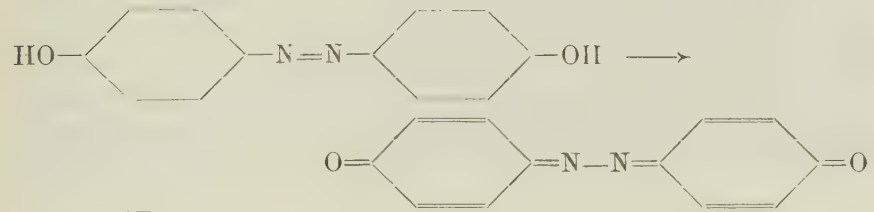


Zu seiner Entstehung nehmen die Autoren intermediäre Addition von Wasser und Wiederabspaltung an anderer Stelle an. Eine solche Konstitution könnte das Stilbenchinon besitzen, wenn Oxydation nur an einem Kern stattgefunden hätte; dies ist aber wenig wahrscheinlich, weil sonst auch das Diphenylmethanderivat ein Chinon geben würde.

Von Phenylhydrazin wird das Stilbenchinon augenblicklich zu Dioxystilben reduziert. Das Chinhydron ist ebenfalls schon von Zincke dargestellt und beschrieben worden.[1]) Ein unreines Diimin des Stilbenchinons glauben Zincke und Mehlenburg[2]) beim Chlorieren des p-Diamidostilbens als Chlorhydrat erhalten zu haben. Sie beschreiben das Produkt als farblosen Körper, der mit Alkalien braun wird.

Das Tolanchinon versuchte Zincke ebenfalls darzustellen, indessen nicht mit Erfolg. Durch Oxydation von Tetrachlor-p-dioxytolan[3]) mit Salpetersäure, Eisenchlorid oder Bromwasser erhielt er einen schön roten Körper vom Schmelzpunkt 202—207°, der mit Alkalien eine tiefblaue Lösung gab; vielleicht das entsprechende Chinhydron.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von Zweikernchinonen, in denen die beiden Benzolringe durch die Gruppe =N—N= verbunden sind. Zu dem Zwecke untersuchte ich vor allem das Verhalten von p-Azophenol gegen Silberoxyd, Bleisuperoxyd und Ferricyankalium; das Ergebnis war, dafs es von allen drei Oxydationsmitteln in das bis jetzt unbekannte Chinonazin verwandelt wird:



1) Zincke u. Münch, Annal. 335, 171 [1904].
2) Annal. 325, 47 [1902].
3) Zincke u. Wagner, Annal. 338, 257 [1904].

Kurze Zeit, nachdem ich diese Arbeit begonnen hatte, veröffentlichte Herr Privatdozent Dr. W. Borsche eine kurze Notiz[1]), wonach er versucht hatte, Azophenol mit Chromsäure zu oxydieren. Herr Borsche hatte die Güte, Herrn Professor Willstätter eine Probe seines Oxydationsproduktes zu übersenden und auf die Fortsetzung seiner Versuche zu verzichten, wofür ich ihm zu grofsem Dank verpflichtet bin. Sein Präparat erwies sich als mit meinem Azin nicht identisch, sondern war das Chinhydron desselben.

Chinonazin.

Chinonazin entsteht ziemlich leicht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Azophenol mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es ist anzunehmen, dafs sich zuerst das Silbersalz des Azophenols bildet; dieses zerfällt dann zu metallischem Silber und Chinonazin, das sich mit unverändertem Azophenol zu Chinhydron vereinigt. Dieses Chinhydron ist in Äther sehr schwer löslich und wird bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam weiter oxydiert. Im Filtrat ist daher nur ein Teil der angewandten Substanz in Azin verwandelt enthalten. Ich fand, dafs die Oxydation zu Ende geführt wird, wenn man den Rückstand mit Benzol oder Chloroform einige Zeit am Rückflufskühler kocht.

Die anderen Oxydationsmittel bieten keinen Vorteil. Bleisuperoxyd reagiert sogar etwas träger; man erhält das Azin öfters mit Chinhydron verunreinigt. Eisenchlorid oxydiert Azophenol zu Chinhydron.

Chinonazin ist ein schön kristallisierender Körper, der mit dem Diphenochinon und Stilbenchinon gewisse Ähnlichkeit zeigt. Es tritt in zwei äufserlich sehr verschiedenen Modifikationen auf; die Farbe der einen ist rot, die der anderen gelb; in Lösung besteht kein Unterschied. Der Körper zeigt alle Eigenschaften eines Chinons; er kristallisiert sehr leicht und schön, bildet ein Chinhydron, ist reduzierbar zu seinem entsprechenden Hydrochinon und zeigt keine grofse Beständigkeit. Mit Hilfe verdünnter Säuren kann es in Chinon gespalten werden, ähnlich wie Willstätter und Mayer[2]) es beim Chinondiimin

1) Annal. 340, 93 [1905].
2) Ber. 37, 1505 [1904].

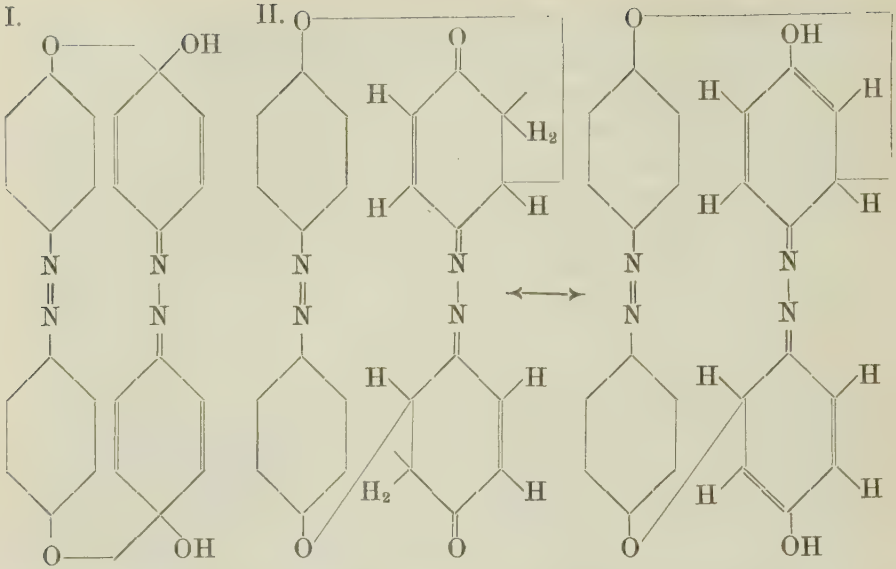
gefunden haben. Doch ist die Reaktion ziemlich kompliziert und mit Nebenerscheinungen verknüpft. Von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wird das Chinonazin beim Erwärmen leicht zersetzt. Vom p-Benzochinon unterscheidet es sich durch seine Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern zersetzt sich unter gelinder Verpuffung. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht es Jod frei, bläut aber nicht Guajaktinktur. Mischt man ätherische Lösungen von Chinonazin und Hydrochinon, so kristallisieren nach kurzer Zeit grünschwarze Nadeln eines gemischten Chinhydrons aus. Es oxydiert also stärker als Benzochinon; dementsprechend bleibt Azophenol mit Chinon in Äther unverändert. Gegen Alkalien ist es in Lösungen etwas beständiger als Benzochinon, es wird nur von konzentrierten sofort angegriffen und in grünschwarze Masse verwandelt. Von wäfsrigen Oxydationsmitteln wird das Azin leicht in Chinon verwandelt; die Bindung der beiden Benzolringe ist also hier viel leichter zu sprengen als im Diphenochinon und Stilbenchinon.

Mit salzsaurem Hydroxylamin konnte ich kein Kondensationsprodukt erhalten, es resultierte eine schwarzgrüne Masse, wohl unreines Chinhydron. Wie alle Chinone der Benzolreihe läfst sich auch Chinonazin mit Phenylhydrazin nicht vereinigen, es wird glatt reduziert zu Azophenol. Stärkere Reduktionsmittel führen weiter zum Aminophenol.

Chinonazin bildet mit Azophenol sofort ein Chinhydron, wenn man beide Körper in Äther gelöst zusammenbringt; es ist ein sehr schwer löslicher, nur wenig dissoziierender Körper von tiefer Farbe. — Die Konstitution der Chinhydrone ist nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Nach Jackson und Oenslager[1]) sind es acetalartige Verbindungen, nach Posner[2]) tautomere Chinon-Phenole mit Sauerstoffbindung an den Enden konjugierter Doppelbindungen. Der Ansicht der erstgenannten beiden Autoren läfst sich entgegenhalten, dafs Acetale und die diesen entsprechenden Chinole farblose Körper sind; nach der Posnerschen Auffassung sind die Chinhydrone cyklische Äther, die aber nicht so leicht gespalten werden dürften, wie es tatsächlich bei den meisten Chinhydronen der Fall ist. Die Formeln wären folgende:

---

1) Ber. 28, 1614 [1895].
2) Annal. 336, 85 [1904].



Chinoide von analoger Konstitution wie Chinonazin sind nicht bekannt. Theoretisch liefs sich ihre Entstehung denken durch Kondensation von Chinon mit Hydrazin. W. Borsche[1]) hat es ebenfalls versucht, aber ebenso wie ich, selbst bei Anwendung von überschüssiger Säure, nur Hydrochinon erhalten. Hydrazin wie alkylierte Hydrazine wirken auf Chinone also lediglich reduzierend, dagegen erfolgt mit acylierten Hydrazinen Kondensation. So erhielten Thiele und Barlow[2]) mit Semicarbazid, Mac Pherson[3]) mit Benzoylphenylhydrazin Hydrazone, ferner Borsche und Ockinga[4]) mit Formyl-, Hippuryl- und Benzoylhydrazin Kondensationsprodukte, die von den Autoren allerdings als Oxyazoverbindungen angesprochen worden sind.

Verhalten von Azoanilin.

Zum Vergleich des wechselseitigen Einflusses zwischen Hydroxyl- und Aminogruppe untersuchte ich das Verhalten von p-Azoanilin gegen Oxydationsmittel. Es gelang mir nicht, dasselbe zu einem dem Chinonazin entsprechenden Diimin zu oxydieren. In Äther oder Benzol gelöst, reagierte das Azoanilin mit Silberoxyd

1) Annal. 340, 93 [1905].
2) Annal. 302, 311 [1898].
3) Ber. 28, 2414 [1895].
4) Annal. 340, 85 [1905].

überhaupt nicht; Bleidioxyd bewirkte in beiden Lösungen schon in der Kälte sofort eine dunkelbraunrote Färbung, ebenso beim Kochen. Beim Eindunsten der Lösung wurde ein rot- bis schwarzbrauner Körper erhalten, der sich bei der Untersuchung als verunreinigtes Ausgangsmaterial erwies. Durch Kochen mit Tierkohle liefs sich die sehr geringe Menge des tiefgefärbten Oxydationsproduktes entfernen. Einstündiges Kochen der benzolischen Lösung mit viel Bleisuperoxyd ergab kein anderes Resultat. Von Phenylhydrazin wurde die dunkelrote Farbe der Lösung zwar aufgehellt, aber nicht zu der Nuance des Azoanilins. Das verunreinigte Azoanilin löste sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, eine Eigenschaft, die dem reinen Körper nicht zukommt.

Das zu den Versuchen notwendige Azoanilin stellte ich nach den Angaben von W. G. Mixter[1]) und R. Nietzki[2]) dar. Ersterer reduzierte p-Nitroacetanilid zum Azokörper, letzterer kombinierte die Diazoniumverbindung des Acetyl-p-phenylendiamins mit Anilin und erhielt durch Umlagerung und Verseifung den Azokörper. Ich habe bei dieser Gelegenheit das noch nicht isolierte p-Acetaminodiazoaminobenzol und Aminodiazoaminobenzol rein dargestellt, sowie einige neue Beobachtungen gemacht, die im praktischen Teil besprochen werden sollen.

Verhalten von o- und m-Azophenol.

Ferner habe ich o- und m-Azophenol zur Untersuchung herangezogen, aber gleichfalls mit negativem Ergebnis. Die o-Verbindung läfst sich ebensowenig wie o-Diphenol zu einem Chinon oxydieren. Mit Silberoxyd reagierte der Körper, in Äther oder Benzol gelöst, weder kalt noch warm. Bleisuperoxyd erzeugt beim Schütteln der Lösung in Benzol oder Chloroform in der Kälte eine dunkelrotbraune Färbung, grünbraun tingierend. In der Wärme entsteht die Färbung rascher, ist aber trüber braun. Wird das Filtrat mit dem gleichen Volum Äther oder Petroläther versetzt, so fällt ein braunroter, äufserst voluminöser Niederschlag aus; derselbe wurde gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther. Es resultierte so ein chokoladebrauner, amorpher Körper, der sich erhitzt, ohne zu schmelzen, bei ca. 300° unter Aufblähen und Kocksbildung zersetzte. Mit Phenylhydrazin erfolgte keine Reaktion, weder in Lösung noch in Substanz; ein Chinon lag also nicht vor. Derselbe Körper fällt

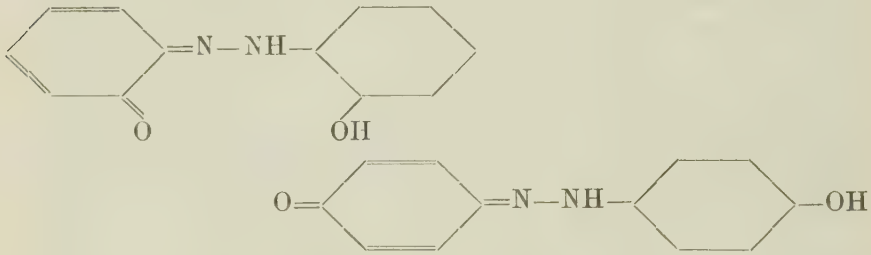
1) Am. ch. Journ. 5, 282 [1883].
2) Ber. 17, 343 [1884].

auch beim Oxydieren mit Ferricyankalium als braunschwarzer, unfiltrierbarer Schlamm aus.

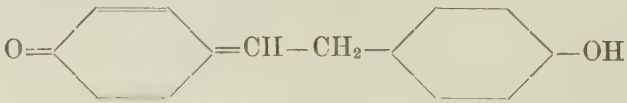
m-Azophenol ergab kein Resultat. Silberoxyd griff die ätherische Lösung überhaupt nicht an, Bleisuperoxyd kalt ebenfalls nicht; in der Wärme wurde die Lösung vollkommen entfärbt. Die Substanz ging völlig in den Bleischlamm, ohne dafs ein Oxydationsprodukt nachzuweisen war. Auskochen mit anderen Lösungsmitteln förderte ebenfalls nichts zutage.

Zusammenfassung.

Für die Oxyazo- und damit auch für die Amidoazoverbindungen werden bekanntlich aufser den gebräuchlichen Azo- auch chinoide Hydrazonformeln vorgeschlagen. So sollten o- und p-Azophenol folgendermafsen konstituiert sein:



Nach meinen Erfahrungen ist die Möglichkeit einer solchen Formulierung mindestens für diese freien Substanzen und ihre indifferenten Lösungen unberechtigt; es sind wirkliche Azokörper. Solche teilweise schon chinoide Körper wären substituierte Amidophenole, müfsten sich also nach den bei den einfachen Amidophenolen gemachten Erfahrungen auf alle Fälle zu Zweikernchinonen oxydieren lassen. Nun reagiert gerade o-Azophenol, dem man wegen der von den m- und p-Verbindungen öfters abweichenden Eigenschaften der o-Oxyazokörper eher noch die chinoide Formel zugestehen könnte, überhaupt nicht mit Silberoxyd, p-Azoanilin, das dann ein p-Phenylendiamin wäre, also auch leicht vollends chinoid werden müfste, ebenfalls nicht. Übrigens müfste man, der Analogie bei der Oxydation halber, auch dem Dioxystilben eine chinoide Struktur zuschreiben:



was bei diesem Körper aber ausgeschlossen ist, schon wegen seiner absoluten Farblosigkeit.

Wirkliche Chinonphenylhydrazone, wie sie Mac Pherson[1]) hergestellt hat, zeigen ein ganz anderes Verhalten; sie sind, wie z. B. aus ihrer Reaktion mit Phenylhydrazin hervorgeht, echte Chinone.

Nach allem müssen wir annehmen, dafs im p-Dioxystilben und p-Azophenol zwischen den Hydroxylgruppen Beziehungen bestehen, welche in der verbindenden Äthylen- und Azogruppe eine Leitung finden. Beim p-Azoanilin und o-Azophenol sind diese Beziehungen stark abgeschwächt, beim Dioxydiphenylmethan und m-Azophenol gar nicht vorhanden. Ich möchte dies in folgendem Satz zusammenfassen: Zweikernige Benzolderivate, in denen die beiden Kerne durch ungesättigte Gruppen verbunden sind, können sich in bezug auf den Übergang in p-Chinoide wie Derivate des einfachen Benzols verhalten.

Interessant sind die Zweikernchinone ferner in bezug auf ihre Farbe. Es wurde seither angenommen, dafs das Auftreten von Farbe an das Vorhandensein von doppelten Bindungen im Moleküle geknüpft ist, wie z. B. bei den gefärbten Kohlenwasserstoffen. Darnach ist es erklärlich, dafs durch Oxydation des farblosen Dioxydiphenyls und Dioxystilbens stark farbige Körper entstehen, namentlich da letztere Oxydationsprodukte eine den ebenfalls stark farbigen Fulvenen Thieles zum Teil analoge Struktur besitzen. Beim Chinonazin kommt noch ein anderer Umstand in Betracht. Dieses ist ein verdoppeltes Chinonimin, wie aus dem Vergleich der Formeln hervorgeht: $O:C_6H_4:NH$; $O:C_6H_4:N—N:C_6H_4:O$.

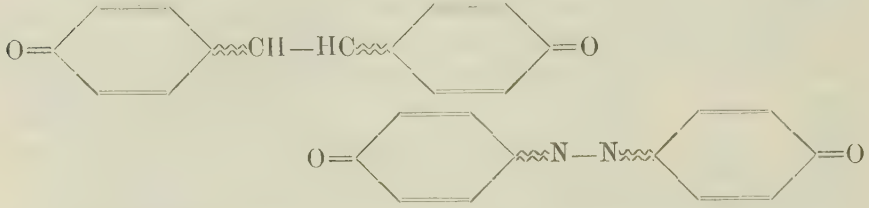
Nun ist aber das Chinonmonoimin farblos[2]), trotzdem es ihm nicht an doppelten Bindungen fehlt. Analog dem Chinonimin sollte also das Chinonazin mindestens nicht tiefer gefärbt sein als sein Leukokörper. In Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall; die Lösungen des Azins sind ganz bedeutend tiefer gefärbt als gleichstarke Azophenollösungen. Hier könnte also durch das Entstehen von Doppelbindungen die Farbverstärkung hervorgerufen sein; jedoch ist noch Folgendes zu beachten:

A. von Baeyer hat auf Grund seiner Forschungen in der Triphenylmethanreihe geschlossen[3]), dafs Körper in farblosen und farbigen Modifikationen auftreten, wobei die Farbe durch eine Ver-

---

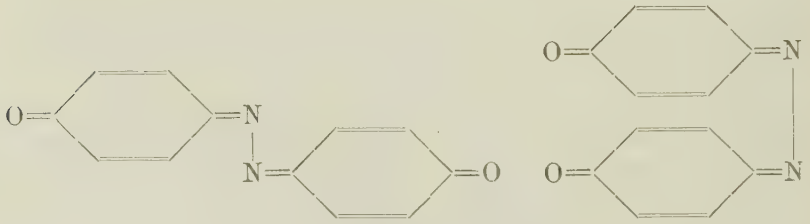
1) Amer. chem. Journ. 22, 364 [1900]; 25, 485 [1901].
2) Willstätter u. Pfannenstiel, Ber. 37, 4607 [1904].
3) Ber. 38, 569 [1905].

änderung der Natur eines Atoms hervorgerufen wird, die er durch eine besondere Bindung ausdrückt. Darnach könnte man also folgende Strukturformeln in Erwägung ziehen:



Eine farblose Modifikation ist allerdings bei keinem Körper beobachtet worden, aber, wie im experimentellen Teil des näheren beschrieben wird, erhielt ich Chinonazin in zwei verschieden gefärbten Formen mit Unterschieden der Kristallform und des optischen Verhaltens. Hier könnte die Idee verwirklicht sein, möglicherweise ist die tiefer gefärbte, rote Form der Körper mit „Azoniumdoppelbindung", während die hellere, gelbe Modifikation die Substanz im gewöhnlichen Zustand vorstellt.

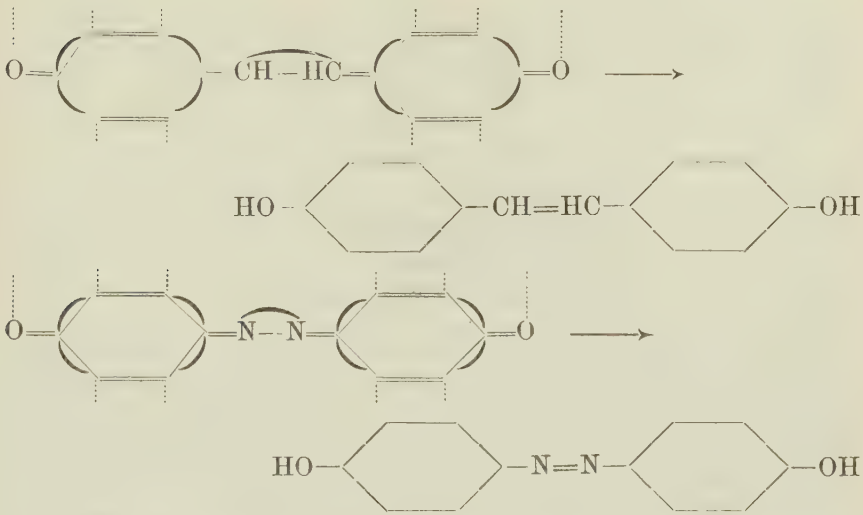
Eine weitere Erklärung der beiden Formen des Chinonazins ist die Annahme zweier Isomeren im Sinne folgender Formeln:



Da aber chemische Unterschiede fehlen, kann keiner Form mit Bestimmtheit eine der angeführten Strukturmöglichkeiten zugeschrieben werden; immerhin regen die Körper zu Spekulationen an.

Wie schon erwähnt, werden die Chinone durch Reduktionsmittel sehr leicht wieder in ihre Leukoverbindungen zurückverwandelt. Bemerkenswert ist es, dafs hier nicht die theoretisch mögliche Menge Wasserstoff aufgenommen wird, also kein völlig gesättigtes Äthan- resp. Hydrazinderivat entsteht, sondern es werden die äufseren Carbonyldoppelbindungen aufgehoben unter Entstehen einer neuen mittleren. Es erinnert dies an die Tatsachen bei Systemen konjugierter

Doppelbindungen, die Thiele[1]) zur Aufstellung seiner Theorie der Partialvalenzen geführt haben. Die Formulierung wäre folgendermafsen:



Durch Reduktion von Stilbenchinon erhält man, wie ich mich überzeugt habe, dasselbe Stilbenderivat wieder, das zur Oxydation gedient hatte, Chinonazin dagegen liefert ein Azophenol, das von dem gewöhnlichen verschieden ist. Ich habe deshalb die Azophenole einer vergleichenden Untersuchung unterworfen; die Resultate werden im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben. Bemerkt sei hier, dafs beide Modifikationen bei der Oxydation dasselbe Azin liefern.

Vom Dioxystilben sind isomere Formen ebenfalls denkbar, doch ist bis jetzt keine zweite Form beobachtet worden. Zincke und Fries[2]) erhielten durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Dioxystilben einen amorphen Körper von derselben Zusammensetzung, halten aber Stereoisomerie für ausgeschlossen.

---

1) Annal. 306, 87 [1899].
2) Annal. 325, 27 [1904].

Experimenteller Teil.

Oxydation des p-Azophenols.

Zur Gewinnung von Chinonazin eignet sich am besten die Anwendung von Silberoxyd. Es ist nicht notwendig, das Oxydationsmittel mit so umständlichen Kautelen zu präparieren, wie für die Darstellung des o-Chinon; es genügt hier, das frisch gefällte Silberoxyd nach gründlichem Waschen mit Wasser fünf- bis sechsmal mit Alkohol und ebenso oft mit Äther zu dekantieren und den Äther dafür, wie für den Oxydationsprozefs nur mit Chlorcalcium zu trocknen.

Die Lösung von 5 g kristallwasserhaltigem Azophenol in einem Liter Wasser schüttelte ich an der Maschine mit dem doppelten der erforderlichen Menge Silberoxyd (d. i. aus 15 g $AgNO_3$) unter Zugabe von ca. 10 g geglühtem Natriumsulfat. Die Reaktion begann schon nach einigen Minuten; die Flüssigkeit färbte sich grünlich, der Silberschlamm schwarz, später nahm die Lösung tief orangerote Farbe an. Das Ende der Reaktion in der Kälte erkennt man daran, dafs eine Probe der Flüssigkeit keine sofortige Fällung von orangerotem Azophenolblei mehr gibt, wenn man sie mit Wasser und ein wenig verdünntem Ammoniak durchschüttelt und einen Tropfen Bleiacetat zufügt. Der Prozefs nahm etwa eine Stunde in Anspruch.

Durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewinnt man nur höchstens 2 g annähernd reinen Chinonazins; das übrige ist in Silberniederschlag enthalten und zwar nicht mechanisch beigemengt, sondern gebunden, vermutlich als ein Salz des Chinhydrons. Wäre es nur beigemischt, so liefse es sich durch einfaches Auslaugen in der Kälte gewinnen, was aber nicht der Fall ist. Die Bildung des Oxydationsproduktes wird vervollständigt durch viertelstündiges Auskochen des Rückstandes mit je 100 ccm Chloroform; die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade stark eingedampft, worauf das Azin auskristalli-

siert. Die Mutterlauge wird am besten im Vakuumexsikkator vollends zur Trockene gebracht. Die Ausbeute ist bedeutend besser als beim p-Chinondiimin und o-Chinon; sie beläuft sich im ganzen auf 90 % der Theorie.

Die Oxydation von wasserfreiem Azophenol führt zum nämlichen Resultat; nur verläuft sie viel langsamer. Erst nach einer Stunde tritt die Grünfärbung der Lösung ein und es dauert vier Stunden, bis diese kein Azophenol mehr enthält.

Die Anwendung von Bleidioxyd bietet keine Vorteile. Für die Oxydation von 5 g wasserhaltigem Azophenol in 1 l Äther sind 50 g Superoxyd mit 20 g Natriumsulfat notwendig und das Schütteln erfordert drei Stunden. Das Reaktionsprodukt mufs auch in diesem Falle zum gröfseren Teil mit siedendem Chloroform aus dem Schlamme extrahiert werden; man erhält es mit ein wenig Chinhydron verunreinigt in einer Ausbeute von 70 % der Theorie.

Am bequemsten läfst sich die Oxydation mit Hilfe von Ferricyankalium ausführen. Man löst 2,3 g Azophenol mit Hilfe von 1,1 g Ätzkali in 100 ccm Wasser, andererseits 6,6 g Ferricyankalium in 60 ccm, sättigt beide Lösungen mit Kochsalz und filtriert. Nun gieſst man unter Rühren das Ferricyankalium zum Azophenol. Es fällt zuerst dunkles Chinhydron, das sich rasch aufhellt zum Azin. Der Zusatz von Kochsalz ist nötig, weil das Oxydationsprodukt so fein abgeschieden wird, dafs es sonst nicht abgesaugt werden kann. Man erhält das Azin so als gelbe Paste in einer Form, die nicht sehr haltbar ist, sondern sich beim Trocknen zersetzt.

Chinonazin $O:C_6H_4:N—N:C_6H_4:O$.

Beschreibung, Eigenschaften und Reaktionen.

Der rohe Körper läfst sich leicht rein erhalten durch Umkristallisieren aus siedendem Essigester, mit der Vorsicht, dafs man die Substanz unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung bringt. Es ist darin in der Wärme leicht, kalt mäfsig löslich. Ähnlich ist die Löslichkeit in Eisessig; in absolutem Alkohol löst sich das Azin beim Kochen leicht, in der Kälte schwer, in Benzol und Chloroform ist es leicht, in Äther schwer, in Petroläther kaum löslich. Wasser löst in der Siedehitze ein wenig, in der Kälte so gut wie gar nichts. Bei kurzem Aufkochen mit viel Wasser (ca. 1:2000) und raschem Abkühlen kristallisiert das Chinonazin aus. Im allgemeinen aber ist

es bei Berührung mit Wasser recht leicht zersetzlich. Schon die Lösung in wäfsrigem Alkohol trübt sich beim Erhitzen und scheidet dann braune Schmiere ab.

Die Lösungen des Azins sind intensiv orangerot gefärbt und zeigen eine viel tiefere Nüance als die des Azophenols. Das Chinonazin kristallisiert aus organischen Solventien in zwei Modifikationen von ganz verschiedenartigem Aussehen; nämlich in grofsen, dunkelorangeroten Prismen oder Nadeln, welche ziegelrotes Pulver geben, und in dunkelgelben, rhomboedrischen Blättchen oder Täfelchen, deren Pulver tiefgelb ist. Beide Formen zeigen schön blauen Reflex, der namentlich beim Betrachten unter dem Mikroskop deutlich hervortritt. Der Winkel der Auslöschung ist bei der prismatischen Form ganz klein, nur 2—3°, bei den Täfelchen ca. 42°. Die langen Prismen erhält man gewöhnlich bei rascher Ausscheidung, z. B. beim schnellen Abkühlen der konzentrierten Lösung in warmem Chloroform oder beim Vermischen dieser mit Äther; die Blättchenform tritt häufiger auf beim langsamen Auskristallisieren, namentlich aus Essigester. Für die Kristallisation aus Äther lassen sich die Bedingungen nicht präzisieren, unter denen die zwei Formen entstehen. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung entstand bald die eine, bald die andere Form.

Verschieden von diesen beiden Modifikationen ist die Form, in der das Chinonazin aus Wasser kristallisiert; man erhielt es so in hellbraunen, seidenglänzenden, haarfeinen Nadeln. Aus benzolischer Lösung fällt Petroläther kurze gelbe Nadeln.

Chinonazin ist luftbeständig, nicht flüchtig und geruchlos, es schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft bei 158°, bei langsamem Erhitzen färbt es sich zuvor schwarz. Die verschiedenen Formen zeigen hierbei keinen Unterschied. Die Lösungen färben die Haut grünschwarz. Es läfst sich fast unverändert aufbewahren; eine verdünnte ätherische Lösung zeigte nach monatelangem Stehen noch dieselbe Farbe. Die Gläser der festen Substanzen erhielten nach längerer Zeit an ihrer Innenseite einen grünschwarzen Anflug.

In Lösung ist das Azin gegen verdünnte Alkalien etwas beständiger als p-Benzochinon; beim Verreiben der Substanz mit Alkalilauge entsteht eine grünschwarze Masse, mit konzentrierter rascher als mit verdünnter.

In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schwarzroter Niederschlag aus, während die wäfsrige Flüssigkeit gelb wird.

Conc. Salpetersäure löst leicht mit gelbroter Farbe; mit Wasser wird die Farbe heller gelb, die Lösung bleibt klar. Jedenfalls findet Spaltung und Nitrierung statt.

Beim Verreiben mit conc. Salzsäure entsteht eine dunkel schwarzrote Masse, wobei ein geringer Teil mit roter Farbe in Lösung geht; mit Wasser wird die Lösung gelb, der Rückstand braun und löst sich dann, wie der Niederschlag aus Schwefelsäure, in Alkalien mit orangeroter Farbe.

Verdünnte wäfsrige Säuren blieben beim Schütteln mit der ätherischen oder benzolischen Lösung in absehbarer Zeit ohne Einflufs.

Beim Erhitzen einer Suspension des Azins in verdünnter Schwefelsäure färbte die Substanz sich rasch dunkel, zugleich war Chinon durch den Geruch erkenntlich. Beim Erhitzen mit alkoholischer Säure wird es ebenfalls zersetzt, doch entsteht dabei eine klare rote Lösung. Mit verdünnten Säuren in wasserfreier Lösung läfst es sich leicht spalten zu Chinon, Azophenol und einer Base, deren Konstitution wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht aufgeklärt werden konnte; die Reaktion verläuft also ziemlich kompliziert. Die benzolische Lösung mit etwas ätherischer Salzsäure geschüttelt, färbt sich zuerst rot, dann fällt ein dunkler Niederschlag aus.

Eisessig verändert das Azin bei kurzem Erwärmen nicht, es kann daraus umkristallisiert werden.

Von Oxydationsmitteln wird es in wäfsriger Suspension in der Wärme leicht gespalten. Eisenchlorid verändert die benzolische Lösung nicht, die feste Substanz wird von ihm in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen entsteht Chinon. Bichromat und Schwefelsäure lassen es kalt unverändert; in der Hitze wird es in Chinon verwandelt. Permanganat und Soda wird beim Schütteln mit der benzolischen Lösung des Azins augenblicklich entfärbt.

Gegen Reduktionsmittel ist es im allgemeinen ziemlich empfindlich. So oxydiert es sofort Jodwasserstoff; eine Lösung von Azin in Benzol oder Äther färbt wäfsrige saure Jodkaliumstärke blau. Wasserstoff mit Platinmohr griff indessen nicht an. Bei allen Reduktionen entsteht zuerst das Chinhydron; da dieses sehr schwer löslich ist, wird es von verschiedenen Mitteln nur langsam angegriffen. So greift schweflige Säure nur träge an, ebenso alkalische Sulfitlösung. Schwefelammon, sowie Zinkstaub und Wasser reduzieren allmählich zum Azophenol, letzteres schliefslich weiter zu Amidophenol. Stärkere Mittel sprengen leicht die Azogruppe; alkalische Stannitlösung verwandelt das Azin in Azophenol, saure dagegen in Amidophenol. Aluminium-

amalgam reduziert die ätherische Lösung zuerst zu Azophenol, später zu Amidophenol. Leicht läfst sich die Reduktion zu Azophenol bewirken mittelst Phenylhydrazin in Benzollösung; dieselbe verläuft in bekannter Weise unter Entwicklung von Stickstoff. Unverdünnt reagieren die Substanzen heftig miteinander unter Verpuffung.

Kondensation mit salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessiglösung gelang nicht; es resultierte nur Azophenol.

Zusammensetzung des Azins.

Für die erste Analyse diente die prismatische Modifikation, für die zweite die Blättchenform. Die Substanz bildet schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle.

I. 0,1476 g Subst.: 0,3663 g CO_2; 0,0510 g H_2O.
0,2706 g Subst.: 32,9 ccm N, 23°, 721 mm.

II. 0,2504 g Subst.: 0,6247 g CO_2; 0,0857 g H_2O.
0,2097 g Subst.: 25,2 ccm N, 15°, 706 mm.

$C_{12}H_8O_2N_2$.	Berechnet:	C	67,88	H	3,80	N	13,24
	Gefunden: I.	C	67,68	H	3,87	N	12,98
	II.	C	68,04	H	3,83	N	13,06

Chinhydron des Chinonazins.

Das Chinhydron entsteht sehr leicht und schön durch Zusammenbringen der Komponenten, auch in sehr verdünnter Lösung. Zur Darstellung löst man 0,5 g Azin in 500 ccm Äther und gibt dazu 0,54 g Azophenol + H_2O, gelöst in 50 ccm Äther. Es entsteht zuerst Grünfärbung, dann schwärzliche Trübung, schliefslich fällt das Chinhydron sehr voluminös aus. Ich erhielt so 1 g, die theoretische Menge. Beim Abfiltrieren ballt sich der Körper zu einem wolligen, sehr leichten Filz zusammen.

Das Chinhydron bildet bläulichschwarze Nadeln mit metallisch bronzenem Schimmer. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer oder fast gar nicht löslich. Beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig geht es zum Teil in Lösung, jedoch unter Dissoziation; beim Abkühlen kristallisiert es wieder aus, aber infolge der verschiedenen Löslichkeit seiner Komponenten nicht einheitlich.

Der nicht umkristallisierte Körper schmilzt bei 181—182°, höher erhitzt quillt er auf.

In seinem Verhalten ist das Chinhydron dem Azin ähnlich; es löst sich z. B. in conc. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, beim

Verdünnen mit Wasser werden rote Flocken ausgeschieden. Gegen Oxydations und Reduktionsmittel verhält es sich seinem Komponenten entsprechend.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{18}O_4N_4$:
0,2557 g Subst.: 0,6339 g CO_2; 0,0993 g H_2O.

Berechnet:	C	67,56	H	4,25
Gefunden:	C	67,61	H	4,34

Spaltung des Chinonazins mit Säuren.

2 g fein zerriebenes Azin wurde in 500 ccm absolutem Äther, der 10 g wasserfreie Schwefelsäure enthielt, suspendiert und etwa drei Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Zeit war das Azin verschwunden, an seiner Stelle hatte sich eine braunrote kristalline Ausscheidung gebildet, die unter Vermeidung von Feuchtigkeit abfiltriert und getrocknet wurde. Das Gewicht betrug 2,3 g. Das karminrot gefärbte Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, wobei die Farbe in reines Gelb umschlug, getrocknet und eingedampft. Als Rückstand hinterblieben 0,45 g gelbe Kristalle, die sich nach allen Eigenschaften als p-Benzochinon erwiesen. In dem erwähnten Niederschlag fand ich Schwefelsäure, weshalb ich ihn zuerst für einheitlich zusammengesetztes Sulfat des Azophenols hielt, worauf auch das Aussehen stimmte; bei einer Bestimmung fand ich 34,66 % H_2SO_4. Da diese Zahl aber auf nichts stimmt, behandelte ich den Körper mit Wasser und Äther, wobei ich eine gelbe ätherische und eine schwachrote wäfsrige saure Lösung erhielt. Der Äther hinterliefs beim Verdunsten 1 g reines Azophenol. Die saure Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbade konzentriert, dann im Vakuum eingedunstet, wobei sich lange wohlausgebildete Prismen ausschieden. Zur Befreiung von der anhängenden Säure löste ich den Körper in warmem Alkohol und fällte ihn durch Zusatz von Äther aus. Ich erhielt so 0,8 g farblose Prismen eines Sulfates.

Den Verlauf dieser Reaktion konnte ich nicht aufklären. Da Wasser bei dem Versuch ausgeschlossen war, konnte die Entstehung von Chinon durch Hydrolyse des Azins nicht erklärt werden:

$$O:C_6H_4:N—N:C_6H_4:O + 2H_2O = 2O:C_6H_4:O + N_2H_4.$$

Ferner ist Azophenol entstanden, es hat also Reduktion stattgefunden. Da anderweitig verfügbarer Wasserstoff nicht in Frage kommen kann, hätte die Schwefelsäure hier reduzierend wirken

müssen, sie wäre selbst also oxydiert worden, hätte event. den Sauerstoff zur Bildung des Chinons abgegeben. Ich untersuchte die Waschflüssigkeit auf Carosche Säure und Überschwefelsäure, fand aber nichts davon vor.

Was das dritte Reaktionsprodukt, die farblosen Kristalle anbelangt, so ist mir der Nachweis ihrer Konstitution nicht gelungen. Dieselben waren von saurer Reaktion und enthielten Stickstoff. War der Körper durch Reduktion entstanden, so konnte er ein Umlagerungsprodukt eines primär gebildeten Hydrazophenols sein, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2N_2 + xH_2SO_4$. Es würde also ein Dioxyamidodiphenylamin oder Dioxybenzidin vorliegen. Ein solcher Körper ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Bei einer Bestimmung der Schwefelsäure fand ich 39,21 %. (0,1035 g Subst.: 0,0966 $BaSO_4$). Der Körper $C_{12}H_{12}O_2N_2 . H_2SO_4$ erfordert theoretisch 31,21 % H_2SO_4. Der gefundenen Zahl am nächsten käme die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2N_2 . 1^1/_2H_2SO_4$ mit 40,50 % Säure.

Bei der Untersuchung erwies sich die Substanz als sehr zersetzlich. So gelang es mir nicht, die freie Base abzuscheiden, da mit Barytwasser oder anderen Alkalien stets Braunfärbung eintrat. Auch beim Versuch, mittelst Chlorbaryum das Chlorhydrat darzustellen, erfolgte Zersetzung. Wäre der Körper entstanden analog einer bei Azoverbindungen mehrfach beobachteten Reaktion mit Säure [1]), nach dem Schema:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_5 + HCl = C_6H_5—NH—NCl—C_6H_5$$

mit darauffolgender Umlagerung, so wäre er eine Oxyamidosulfosäure, also kaum basisch.

Reduktion des Chinonazins.

Um das Azin zum Phenol zu reduzieren, machte ich zuerst einen Versuch mit schwefliger Säure. 1 g Azin wurde in 100 ccm Äther suspendiert und mit dem gleichen Volumen wäfsriger gesättigter schwefliger Säure an der Maschine geschüttelt. Es erfolgte langsame Reduktion unter Entstehung eines dunkelgrünen Schlammes und allmählich färbte sich der Äther gelb. Nach zweitägigem Schütteln war die dunkle Mischung noch nicht ganz aufgehellt; nach einem weiteren Tag war noch eine geringe gefärbte Zone zwischen den Schichten

1) P. Jacobson, Chem. Cbl. 1898, II, pag. 36; Hantzsch u. Singer, Ber. 30, 319 [1897]; Bamberger, Ber. 35, 59, 1088 [1902].

vorhanden. Den Äther wusch ich mit Bicarbonat und erhielt daraus 0,5 g Azophenol. Die rotgefärbte, wäfsrige Lösung wurde mit Baryumchlorid von der Schwefelsäure befreit und zur Trockne eingedampft, wobei ein dunkelroter Rückstand blieb. Durch Auskochen desselben mit Alkohol erhielt ich 0,5 g einer schwarzroten, grünschillernden amorphen Masse, offenbar eine Sulfosäure des Farbstoffs.

Am glattesten läfst sich die Reduktion bewerkstelligen mit der theoretisch erforderlichen Menge Phenylhydrazin in benzolischer Lösung. Schon in der Kälte entsteht sofort zuerst Chinhydron, dann der Azokörper. Mit Phenylhydrazin in erheblichem Überschufs entsteht das Monophenylhydrazinsalz des Azophenols.

2 g Azin werden in 100 g trockenem Benzol gelöst und 1 g Phenylhydrazin verdünnt mit etwas Benzol zugegeben. Zur Vervollständigung wird zuletzt gelinde erwärmt, da das in Flocken ausfallende Reduktionsprodukt leicht Chinhydron einschliefsen kann. Es resultiert so ein braunroter Niederschlag, der getrocknet 1,8 g beträgt; ein wenig bleibt mit dunkelroter Farbe gelöst.

Das durch Reduktion von Chinonazin erhaltene Azophenol, gleichgiltig mit welchem Mittel, ist nicht identisch mit dem Ausgangsmaterial; seine Eigenschaften werden im zweiten Teil beschrieben.

Oxydation des p-Dioxystilbens.

Dioxystilben wird sowohl von Silberoxyd wie Bleisuperoxyd, als auch von Ferricyankalium angegriffen. Die Darstellung des Chinons geschieht indessen am besten mit Bleisuperoxyd. Man kann, wie beim Diphenochinon, den Prozefs in zwei Phasen ausführen, zuerst in der Kälte zum Chinhydron, dann durch Kochen vollends zum Chinon. Man schüttelt 2 g fein zerriebenes Dioxystilben in 500 ccm Äther verteilt, einige Stunden mit 25 g Bleidioxyd, bis Chinhydron entstanden ist. Die ätherische Lösung wird dann von dem Schlamm getrennt und eingedunstet, wobei ein geringer Rückstand erhalten wird. Diesen kocht man zusammen mit dem Bleischlamm, der die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthält, mit 500 ccm Benzol unter weiterer Zugabe von 50 g PbO_2 eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Aus der abfiltrierten Lösung, die orangerot gefärbt ist und grüngelb tingiert, kristallisiert beim Abkühlen das Chinon in rotbraunen Nadeln aus. Aus dem Schlamm kann durch Auskochen mit Benzol noch etwas Chinon gewonnen werden. Die Gesamtausbeute beläuft sich auf ca. 0,7 g; der Bleischlamm hat also die Hauptmenge festgehalten.

Viel leichter geht die Oxydation mit Ferricyankalium. 1,06 g Dioxystilben wird mit Hilfe von 0,56 g Ätzkali in 60 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und filtriert. Dazu gibt man eine Lösung von 3,3 g Ferricyankalium in 60 ccm Wasser, die ebenfalls mit Kochsalz gesättigt ist. Es entsteht zuerst ein sehr schön grünblauer Niederschlag, das Kaliumsalz des Chinhydrons, der sich bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels aufhellt und in orangegelbes Chinon übergeht. Dies ist so voluminös, dafs die Flüssigkeit einem Brei gleicht; möglicherweise fällt es mit Wasser aus. Abgesaugt und gewaschen, verändert sich der Körper während des Trocknens auf Ton, wird hellgelb und vollkommen zersetzt.

Das reine Chinon färbt sich beim Erhitzen hell und schmolz bei ca. 220°. Von Oxydationsmitteln wird es ziemlich schwer gespalten; Eisenchlorid, sowie Dichromat und Schwefelsäure entwickelten erst nach längerem Kochen Chinon.

Von Phenylhydrazin wurde der Körper wieder zum Dioxystilben reduziert. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 284°. Zincke und Fries[1]) geben 281° an. Unterschiede zwischen dem Reduktionsprodukt und dem Ausgangsmaterial konnte ich nicht feststellen, eine neue Form war also hier nicht entstanden.

Darstellung des p-Azoanilins.

p-Azoanilin wurde zuerst von Mixter[2]) erhalten. Bei der Reduktion von p-Nitracetanilid mit Zinkstaub und Platinchlorid in alkoholischem Ammoniak entsteht neben dem Azoxykörper p-Azoacetanilid, das mit Salzsäure verseift wird zu p-Azoanilin. Er beschreibt es als dunkelgelben Körper vom Schmelzpunkt 235—240°.

Dargestellt wurde es ferner von Nietzki[3]) durch Kombinieren von Diazoacetanilid mit Anilin, Umlagern der gebildeten Diazoamidoverbindung durch Erwärmen mit Anilin und Verseifen des entstandenen Acetylkörpers. Er erhielt es durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol in flachen, langen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 235°.

Nölting und Binder[4]), die es gelegentlich durch Reduktion von p-Nitroamidoazobenzol erhalten haben, fanden den Schmelzpunkt zu 241°.

---

1) Annal. 325, 26 [1902].
2) Am. chem. Journ. 5, 282; Ber. 16, 1497 u. 2927 R [1883].
3) Ber. 17, 345 [1884].
4) Ber. 20, 3016 [1887].

Ich versuchte, p-Azoanilin durch Reduktion von p-Nitranilin darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Behandlung mit konzentrierten Alkalien verwandelten den Körper in Nitrophenol, Stannit in verdünntem Alkohol griff nicht an, Zinkstaub reduzierte zu p-Phenylendiamin.

Willstätter und Pfannenstiel[1]) haben gefunden, dafs o-Chinondiimin beim Behandeln mit Säuren sich polymerisiert und in der Hauptsache in o-Azoanilin übergeht. E. Mayer[2]) konnte bei Untersuchung der Polymerisationsprodukte von p-Chinondiimin verschiedene Substanzen isolieren, jedoch ist wohl wenig oder gar kein p-Azoanilin dabei entstanden. Ich versuchte die Darstellung auf diese Art nicht.

Ich arbeitete nun nach den Methoden von Mixter und Nietzki, fand aber, dafs man nach keiner sofort ein einigermafsen reines Azoanilin erhält, stets bekommt man es gemischt mit anderen Körpern, so dafs teilweise sehr umständliche Trennung erforderlich ist.

Das zu der Mixterschen Darstellung erforderliche p-Nitracetanilid bereitete ich nach der Vorschrift von Nölting und Collin[3]), jedoch mit dem Unterschied, dafs ich das Rohprodukt statt aus heifsem Wasser aus Alkohol umkristallisierte. Ich erhielt es so in fast farblosen, nur ganz schwach gelbstichigen, zarten Kristallnädelchen vom Schmelzpunkt 210°. (In der Literatur ist seither 207° angegeben; nach der neuesten Untersuchung von A. Hollemann schmilzt der Körper bei 214°. Rec. trav. chim. des Pays Bas 25, 208 [1906]).

Nach der Originalvorschrift von Mixter soll Nitracetanilid gelöst in Alkohol, mit conc. Ammoniak, Zinkstaub und Platinchlorid mehrere Tage digeriert werden. Ich verfuhr etwas anders.

10 g Nitroacetanilid wurde in 150 g Alkohol warm gelöst, 75 g conc. Ammoniak zugegeben und unter Umschwenken portionenweise mit Zinkstaub versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos war. Es waren dazu 25 g Zinkstaub erforderlich. Die Temperatur betrug ca. 55°, die Dauer der Operation 15 Minuten. Dann wurde filtriert und durch das warme Filtrat ein Strom Luft gesaugt zur Oxydation der gebildeten Hydrazoverbindung. Diese erfolgte ziemlich rasch, beim Abkühlen erfüllte sich die Flüssigkeit mit einem Brei goldgelber Nadeln. Die Mutterlauge verwandte ich noch zweimal zum Auskochen

---

1) Ber. 38, 2349 [1905].
2) Ber. 37, 1505 [1904].
3) Ber. 17, 262 [1884].

des Zinkschlammes und erhielt so noch weitere Mengen des Reaktionsproduktes. Insgesamt bekam ich 5 g Substanz.

Reines Azoacetanilid schmilzt nach Mixter bei 281—283°; ich konnte aber niemals gröfsere Mengen von diesem Reinheitsgrade erhalten, fast stets lag der Schmelzpunkt der einzelnen Portionen bei 270°, sehr oft betrug er aber nur 200—220°. Offenbar waren erhebliche Mengen von Nebenprodukten entstanden. Ich nahm deshalb die Reduktion unter anderen Kautelen vor, variierte im Ammoniakzusatz, mit dem Zinkstaub, der Temperatur und der Zeit; doch gelang es mir niemals, eine Methode zu finden, nach der sich reines Azoacetanilid frei von wesentlichen Beimischungen anderer Körper erhalten liefs. Führte ich die Reaktion nur bis zur Erzielung einer gelben Lösung, so waren viel hellere Nadeln beigemischt, offenbar die Azoxyverbindung; reduzierte ich auf Farblosigkeit und digerierte die Lösung noch einige Zeit, so erhielt ich neben den goldgelben Nadeln noch hellgelbe körnige Kristalle eines unbekannten Körpers vom Schmelzpunkt ca. 215°, zu deren Untersuchung ich aber nicht mehr gelangte. Durch Umkristallisieren der Gemische aus Alkohol oder Eisessig konnte keine Trennung erzielt werden. Auswaschen mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von etwa beigemischtem p-Phenylendiamin änderte nichts. Ich bin überhaupt im Unklaren, was für Nebenprodukte entstanden sind, da kein bestimmter Körper abgetrennt werden konnte. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, die rasch vonstatten geht, erhielt ich braune Kristalle vom Schmelzpunkt 180—220°. Umkristallisieren aus Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt nicht. Ausschütteln der ätherischen oder essigätherischen Lösung mit 0,5—1 proz. Salzsäure — eine Methode, die mir sonst immer gute Dienste geleistet hat — bewirkte keine glatte Trennung. Schliefslich versuchte ich die Mischung zu fraktionieren durch Lösen in Aceton + Äther und Ausschütteln mit kleinen Mengen 0,5 proz. Salzsäure. Ich erhielt so kleine Anteile von gutem Schmelzpunkt, aber starkbrauner Färbung. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle erhielt ich schliefslich reines Azoanilin in gelben Kristallen. Doch war die Menge sehr gering.

Was den Reduktionsprozefs betrifft, so ist anzunehmen, dafs zuerst Azoxyacetanilid entsteht, das dann bei entsprechender Behandlung Azo- und Hydrazoacetanilid gibt. Läfst man das Reduktionsmittel länger einwirken, so sollte Spaltung stattfinden zu p-Amidoacetanilid. Der erwähnte hellgelbe Körper, der bei längerer Behandlung entstanden war, ist aber kein Amidoacetanilid; schon wegen seines ziem-

lich hohen Schmelzpunktes mufs er komplizierter gebaut sein. Azoxyverbindung ist er auch nicht, da solche unmöglich mehr in der Lösung vorhanden sein konnte.

Die Darstellung nach Nietzki ergibt ebenfalls kein befriedigendes Resultat; ich fand, dafs man in überwiegender Menge p-Amidoazobenzol erhält, was Nietzki entgangen zu sein scheint.

15 g p-Amidoacetanilid wurden nach Bülow[1]) diazotiert und zu der Flüssigkeit eine Lösung von 10 g Anilin in der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure gefügt, darauf unter fortwährendem Rühren und Kühlen die Säure mit Ammoniak oder Natriumacetat abgestumpft. Es fällt eine eigelbe Diazoamidoverbindung in Flocken aus; rührt man nicht, so scheidet sich Harz oder gar ein einziger kompakter Klumpen ab. Die Verbindung hält hartnäckig Wasser fest, nach tagelangem Verweilen über Schwefelsäure im Vakuum enthält sie noch Feuchtigkeit. Durch das Trocknen wird der Körper schliefslich mifsfarbig grau. Zur Umlagerung verwandte ich deshalb auch die noch feuchte Substanz.

10 g Diazoaminokörper, 25 g Anilin, 2,5 g Anilinchlorhydrat wurden eine Stunde auf dem Wasserbad bei 45° gehalten. Dann wurde die Masse in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, das ausgefallene rötlichgraue Chlorhydrat abgesaugt, mit Ammoniak zersetzt und mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Die freie Base zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen unscharfen Schmelzpunkt von ca. 180°. Ich konnte die Substanz mit sehr verdünnter Säure in einen stark und einen schwachbasischen Teil zerlegen. Zu dem Zweck löste ich in Essigäther und Äther und schüttelte so lange mit 1 proz. Salzsäure aus, als sich diese noch erheblich rot färbte. Der von der Säure aufgenommene Anteil erwies sich bei der Untersuchung als ziemlich reines Azoanilin, der im Äther verbliebene Körper war p-Amidoazobenzol. Das Azoanilin konnte durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle ganz rein erhalten werden. Aus 25 g Diazoamidoverbindung erhielt ich 5 g Azoanilin und 9 g Amidoazobenzol.

Das reine p-Azoanilin bildete stark glänzende gelbe Blättchen, die bei 237° erweichten und bei 241—243° schmolzen. Ich glaubte einmal ein Isomeres in Form orangeroter Nadeln vom Schmelzpunkt 235° bekommen zu haben; diese liefsen sich aber durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol stets in die gelbe höher schmelzende Form über-

1) Ber. 33, 187 [1900].

führen, ohne dafs es gelungen wäre, aus dieser wieder die anderen Kristalle zu bekommen. Die Löslichkeit in Benzol beträgt ca. 1:700, in Äther löst es sich mäfsig. Nietzki[1]) gibt an, p-Azoanilin löse sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; ich fand, dafs das reine Präparat sich orangerot löst, grüngelb tingierend. Gibt man etwas Wasser zu, so wird die Lösung tiefrot, abgekühlt scheiden sich rote Nadeln aus; mit mehr Wasser verschwindet die rote Farbe, es entsteht ein hellgelber Niederschlag. Dieser ist ebenfalls ein Sulfat, da er nicht in Äther geht. Azoanilin geht aus ätherischer Lösung in 0,5 proz. Salzsäure mit dunkelroter Farbe, in stärkere oder schwächere Säure orangebraun; setzt man zu der roten Lösung stärkere Säure oder Wasser, so wird die Farbe ebenfalls bräunlich.

p-Acetamidodiazoamidobenzol.

Durch Kombination von Diazoacetanilid mit Anilin erhält man, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, eine Substanz, die beim Umlagern mit Anilin und Verseifen Azoanilin und viel Amidoazobenzol liefert. Das Auftreten von letzterem Körper könnte man durch die Annahme erklären, dafs der Diazoamidokörper keine einheitliche Substanz sei. In der Tat ergab sich bei Reagenzglasversuchen, dafs aus der Essigätherlösung durch sehr verdünnte Salzsäure ein Teil herausgenommen wird, der sich mit roter Farbe löst. Darauf behandelte ich den Körper, wie bei Azoanilin angegeben, mit 1 proz. Salzsäure; der im Äther verbliebene, allerdings sehr geringe Anteil, der die reine Diazoamidoverbindung sein mufste, wurde durch Eindunsten und Versetzen mit Petroläther gewonnen. Der erste Teil fiel zwar harzig aus, dann aber entstand eine schöne Kristallisation von rotgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Dieses so rein erhaltene Acetamidodiazoamidobenzol unterwarf ich nun in derselben Weise wie das rohe der Umlagerung und Verseifung. Ich erhielt aber auch daraus eine Mischung von $^1/_3$ Azoanilin mit $^2/_3$ Amidoazobenzol. Es ist also gleichgiltig, ob man rohen oder reinen Diazoamidokörper verwendet, stets erhält man als Endprodukt die zwei Substanzen.

Die Entstehung von Amidoazobenzol läfst sich auf zwei Arten erklären: Bekanntlich findet bei der Umlagerung von Diazoamidoverbindungen mittelst Aminen öfters ein Austausch von Radikalen statt.

---

1) Ber. 17, 346 [1884].

So erhielten z. B. Zincke und Jänke[1]) aus Diazoamidobenzol mit p-Toluidin o-Amidoazotoluol; auch H. Goldschmidt[2]) hat derartiges beobachtet. Er nimmt an, dafs zuerst Benzoldiazoamidotoluol entsteht, das sich dann zur Amidoazoverbindung umlagert:

$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + NH_2—C_6H_4—CH_3 =$$
$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_4—CH_3 + C_6H_5NH_2 \text{ etc.}$$

Übrigens glaube ich, dafs die intermediäre Bildung der zweiten Diazoamidoverbindung nicht notwendig ist; es kann auch sofort der Amidoazokörper entstehen. Ein analoger Fall ist die Entstehung von Oxyazobenzol aus Diazoamidobenzol und Phenol:

$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + C_6H_5OH =$$
$$C_6H_5—N=N—C_6H_4OH + C_6H_5NH_2.$$

Hierbei ist ein Zwischenprodukt der Formel $C_6H_5—O—N=N—C_6H_5$ wohl ausgeschlossen.

Goldschmidt und Molinari[3]) haben aus ihren Untersuchungen der Diazoamidokörper (Bestimmung der Stellung der Imidgruppe mittelst Phenylcyanat) geschlossen, dafs der Imidrest stets an dem Benzolkern sitzt, der den negativeren Substituenten trägt, in meinem Falle wäre also die Konstitution des Körpers:

$$CH_3—CO—NH—C_6H_4—NH—N=N—C_6H_5.$$

Hier würde sich der Rest $—N=N—C_6H_5$ beim Umlagern ablösen und mit Anilin verbinden, also Amidoazobenzol geben. Dafs trotzdem noch Azoanilin dabei entsteht, hätte seinen Grund darin, dafs die Diazoamidoverbindung nach beiden Formeln zugleich reagierte, also auch teilweise in normaler Art sich umlagert. Ähnlich haben Heumann und Oekonomides[4]) gefunden, dafs Diazoaminobenzol-p-toluol mit Phenol sowohl p-Toluidin wie Anilin abspaltete. Die beiden entstandenen Oxyazokörper konnten sie nicht trennen.

---

1) Ber. 21, 548 [1888].
2) Ber. 25, 1347 [1892].
3) Ber. 21, 2557 [1888].
4) Ber. 20, 372, 904 (1887].

Schraube und Fritsch[1]) haben Wanderung der Diazogruppe untersucht. Sie erhielten in saurer Lösung aus Nitrodiazobenzolchlorid und p-Toluidin Nitranilin und Diazotoluolchlorid; in neutraler Lösung entstand aus Diazosulfanilsäure und Toluidin die erwartete Diazoamidoverbindung, in alkalischer Lösung bekamen sie die Diazoamidokörper beider Komponenten.

Hier würde also bei der Entstehung der Diazoamidoverbindung folgender Prozefs sich abspielen:

$$CH_3—CO—NH—C_6H_4—N_2Cl + NH_2—C_6H_5 =$$
$$CH_3—CO—NH—C_6H_4—NH_2 + C_6H_5—N_2Cl,$$

daraus können neben dem gewünschten Körper noch entstehen: Diazoamidobenzol und vielleicht der Körper:

$$CH_3—CO—NH—C_6H_4—N=N—NH—C_6H_4—NH—CO—CH_3$$

Selbstverständlich kann diese Interpretation nur für die Darstellung aus der rohen Diazoamidoverbindung benützt werden, die dann aber eine Mischung des Acetylamidodiazoamidobenzol mit Diazoamidobenzol und eventuell dem erwähnten dritten Körper wäre. Übrigens erscheint mir die erstgenannte Erklärung wahrscheinlicher, da ja auch aus der gereinigten Acetylverbindung das Amidoazobenzol erhalten wurde.

Nietzki hat das Acetamidodiazoamidobenzol nicht isoliert. Ich erhielt den Körper durch Kristallisation aus Essigester-Petroläther in rotgelben wetzsteinförmigen Kristallen. Durch Konzentration der Essigesterlösung waren keine Kristalle zu erhalten, sondern die Flüssigkeit erstarrte zu einer Gallerte, die, mit Petroläther verrieben, fest wurde. Diese amorphe Masse schmolz bei 179°.

Der reine Diazoaminokörper geht aus ätherischer Lösung nicht in 1proz. Salzsäure, während das Rohprodukt teilweise damit eine dunkelrote Lösung gibt. Aus dieser bekam ich durch Alkalischmachen nur schmierige Substanzen.

Acetaminodiazoaminobenzol schmilzt bei 150—152° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft es schwach. Es löst sich leicht in Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

---

1) Ber. 29, 287 [1896].

Zusammensetzung: 0,2574 g Subst.: 0,6227 g CO_2, 0,1291 g H_2O.
$C_{14}H_{14}ON_4$. Berechnet: C 66,07 H 5,55
Gefunden: C 65,98 H 5,61

Ich versuchte noch den Körper auf umgekehrtem Wege aus den Komponenten darzustellen. 15 g p-Amidoacetanilid in 500 ccm Wasser und der nötigen Menge Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer Diazoniumchloridlösung, bereitet aus 9,3 g Anilin, versetzt und unter Rühren mit der Turbine langsam mit Ammoniak neutralisiert. Der ausfallende Niederschlag war zuerst hellgelb, dann dunkler. Abfiltriert liefs er sich ebenso langsam vom Wasser befreien und färbte sich dabei grünlichgrau. Beim Erhitzen im Rohr und im Schmelzpunktsröhrchen verhielt sich das Produkt geradeso wie das nach dem anderen Verfahren hergestellte entsprechenden Reinheitsgrades. Von einer eingehenderen Untersuchung mufste ich absehen.

p-Amidodiazoamidobenzol.

Die Muttersubstanz des Acetylkörpers ist noch nicht dargestellt worden. Ich fand in der Literatur nur kurze Bemerkungen, dafs es nicht gelang aus den Komponenten dieses Körpers durch Diazotierung und Kombination einen Farbstoff zu bekommen, z. B. von A. W. Hofmann gelegentlich seiner Untersuchung des Chrysoidins. In der Tat habe ich mich überzeugt, dafs Diazobenzolchlorid und p-Phenylendiamin weder in Wasser noch in Alkohol einen reinen Körper geben. Entweder erfolgte beim Zusammenbringen sofort starke Gasentwicklung und Zersetzung oder es schieden sich beim Neutralisieren mit Ammoniak oder Kaliumacetat nur Schmieren ab.

Leicht entsteht der Körper durch vorsichtige Verseifung seines Acetylderivates. Gewöhnliche alkoholische Lauge zerstört die Substanz, nicht aber reines Natriumäthylat.[1])

5 g trockenes Acetaminodiazoaminobenzol in 50 g 10proz. alkoholischer Lauge aus Natriummetall bereitet gab sofort eine dunkelrote Salzlösung. Es wurde ½ Stunde am Rückflufskühler gekocht, dann Kohlendioxyd eingeleitet bis zur Sättigung, von den ausgeschiedenen Salzen abgesaugt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Es fiel ein braungelber Körper aus, getrocknet betrug sein Gewicht 2,4 g. Zum Unterschied von der Acetylverbindung liefs er sich ohne Zersetzung aus Alkohol + Wasser umkristallisieren.

1) Vergl. Acetyldiazoaminobenzol, Heusler, B. 24, 4156 [1891].

Die Substanz bildet braungelbe Nadeln, die an den Enden zugespitzt sind, schmilzt bei 157° unter Zersetzung und verpufft beim Erhitzen im Rohr. In Alkohol ist sie schon kalt ziemlich löslich, wenig in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Zusammensetzung: 0,2448 g Subst.: 0,6111 g CO_2, 0,1254 g H_2O.

$C_{12}H_{12}N_4$:	Berechnet:	C	67,84	H	5,70
	Gefunden:	C	68,08	H	5,73

Oxydation von o- und m-Azophenol und Azoanilin.

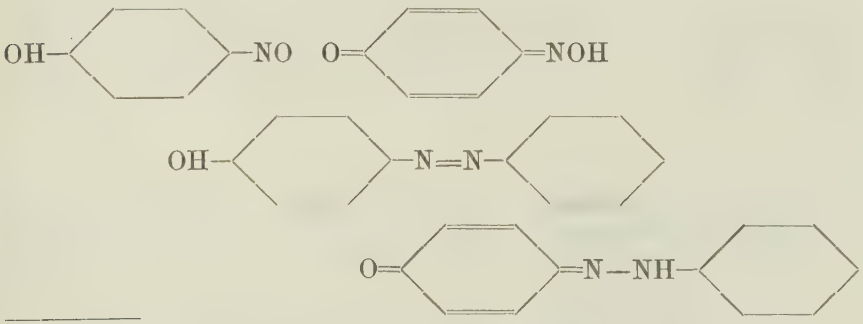
Über die Ausführung der Versuche ist wenig zu sagen. Silberoxyd griff keine der Substanzen an. Ich schüttelte ätherische und benzolische Lösungen stunden- bis tagelang mit dem Doppelten oder Mehrfachen der theoretisch erforderlichen Menge, erhielt aber die Körper stets unverändert wieder. Auch bei Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit trat keine Reaktion ein. Bleisuperoxyd verhielt sich nicht so passiv, doch konnte ich kein Chinon isolieren. Ich versuchte die Oxydation sowohl durch Schütteln in ätherischer oder benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, als auch durch Erhitzen in Benzol. An Oxydationsmittel wandte ich die 20- bis 30fache Menge der Substanz an. Wie schon gesagt, wurde das m-Azophenol von dem Bleidioxyd vollständig absorbiert, während o-Azophenol und p-Azoanilin tiefgefärbte Körper ergaben, deren Untersuchung sich nicht lohnte, schon wegen der geringen Mengen, die erhalten wurden.

II. Teil: Über die Azophenole.

Theoretischer Teil.

Das Reduktionsprodukt des Chinonazins ist merkwürdigerweise verschieden von dem zur Darstellung angewandten Azophenol; ich unterwarf deshalb die beiden Körper einer vergleichenden Untersuchung, um zur Klärung der Frage von der Konstitution der Oxyazokörper beizutragen. Auch o- und m-Azophenol wurden herangezogen.

Bekanntlich ist den Oxyazofarbstoffen aufser der gewöhnlichen Phenolformel auch chinoide Konstitution zugesprochen worden. Es ist dies namentlich im Anschlufs an die Entdeckung H. Goldschmidts geschehen, der das bis dahin für Nitrosophenol gehaltene Produkt durch Kondensation von Chinon mit Hydroxylamin erhielt.[1]) Damit konnte das nach Kimichs[2]) Methode aus Nitrosophenol und Anilin erhaltene Oxyazobenzol ebenfalls chinoid konstituiert sein oder wenigstens so reagieren:



1) Ber. 17, 213 [1884].
2) Ber. 8, 1027 [1875].

Dazu trug die Synthese des Benzolazo-α-naphtols nach Zincke[1]) aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin bei und eine Zeitlang hielt die Mehrzahl der Chemiker die Oxyazokörper für Chinonhydrazone, so namentlich Hantzsch, der sie für Pseudosäuren[2]) erklärte, die im freien Zustande chinoide, als Alkalisalze Phenolkonstitution besitzen sollen. In neuerer Zeit haben sich die Ansichten vieler Forscher dahin geändert, dafs die p-Oxyazofarbstoffe wirkliche Azokörper, die o-Verbindungen dagegen Chinonphenylhydrazone seien. So hat Auwers[3]) gefunden, dafs in kryoskopischer Beziehung die p-Körper sich durchaus wie Phenole verhalten, auch Goldschmidt[4]) kehrte wieder zur Phenolformel zurück; ferner haben Jacobson und Hönigsberger[5]) aus dem Vergleich der p-Oxyazokörper mit dem von ihnen neu dargestellten m-Oxyazobenzol den Schlufs gezogen, dafs diese ebensowenig chinoid sind, während den o-Verbindungen wegen ihrer abweichenden Eigenschaften chinoide Formeln beigelegt werden können. Schon vorher aber hatte Mac Pherson[6]) wirkliche Chinonphenylhydrazone durch Kondation von Chinon mit acyliertem Phenylhydrazin dargestellt und gezeigt, dafs solche Körper absolut verschieden sind von den Oxyazoderivaten. Auf ähnliche Art ist W. Borsche[7]) der Frage näher getreten. Er kondensierte Chinone mit Phenylcarbaminsäurehydrazid, Formyl- und Hippurylhydrazin etc. und kam auf Grund seiner Untersuchung zu folgender Ansicht: Die erhaltenen Kondensationsprodukte sind p-Oxyazoverbindungen, „die Chinonmonosemicarbazone besitzen aber eine stärker ausgesprochene Neigung als die anderen bisher bekannten p-Oxyazoverbindungen, chinonartig zu reagieren (mit Phenylhydrazin, Carbaminsäurehydraziden). Die Fähigkeit der Oxyazokörper Tautomerie zu zeigen, scheint also vor allem von dem Radikal, das mit der Gruppe OH—C_6H_4—N=N— verbunden ist, abhängig zu sein. Die Bildung von Oxyazoverbindungen bei der Kondensation von Carbaminsäurehydraziden mit p-Chinonen mufs als ein weiterer Beweis für die Azokonstitution der p-Oxyazokörper angesehen werden.“

---

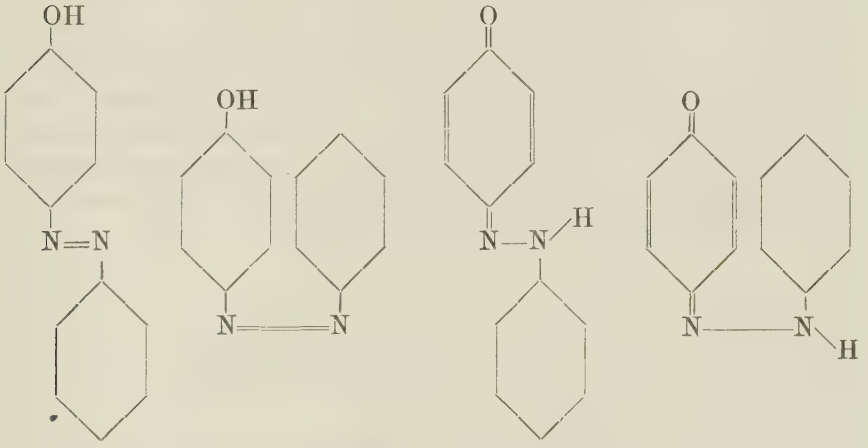
1) Ber. 17, 3026 [1884].
2) Ber. 32, 3089 [1899].
3) Ber. 33, 1302 [1900].
4) Ber. 38, 1098 [1905].
5) Ber. 36, 4093 [1903].
6) Ber. 28, 2414 [1895]; Amer. ch. Journ. 22, 364 [1901]; 25, 485 [1901].
7) Annal. 334, 143 [1904], 340, 85 [1905].

Man mag heute zu der Anschauung gekommen sein, dafs die Oxyazokörper in Lösungen befähigt sind, tautomer zu reagieren, aber die festen Farbstoffe sind gewifs Azoverbindungen. Übrigens halte ich es für sehr wohl möglich, in einfachen Fällen, wie bei anderen Körpern so auch bei den Oxyazokörpern die beiden verschieden konstituierten Formen wirklich darzustellen.

Die unter dem Namen p-Azophenol bekannte Substanz ist in festem Zustand ein zweiwertiges Phenol, also ein wahrer Azokörper; von einer chinoiden Struktur ist keine Rede. Für die m-Verbindung ist dies auch zutreffend, und was das o-Azophenol anbelangt, so liegt kein Grund vor, den Körper für chinoid zu erklären. Jedoch ist es mir gelungen ihn in eine unbeständige Form überzuführen, in der möglicherweise das entsprechende Oxyphenylhydrazon vorliegt.

Die Forscher, die in dem Gebiete arbeiteten, berichten mehrfach, dafs sie eine Azoverbindung in zwei Modifikationen erhielten, die sich ineinander überführen liefsen.

Indessen ist es sehr unwahrscheinlich, dafs die beiden Chinon-Phenolformen vorlagen, da ja auch geometrische Isomerie denkbar ist, und zwar sowohl im Sinne der Oxyazo- wie der Chinonhydrazonformel:

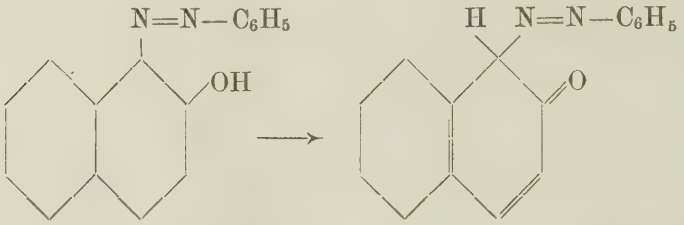


So ziehen Orndorff und Thebaud[1]) für die zwei Formen des Benzolazoresorcins von Will und Puckall[2]) wohl Stereoisomerie in Betracht, aber nur als Phenylhydrazone.

---

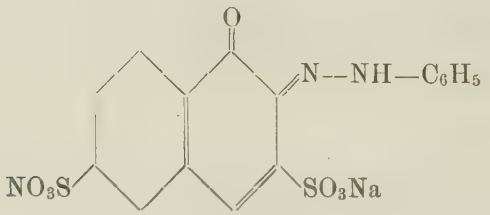
1) Amer. chem. Journ. 26, 159 [1901].
2) Ber. 20, 119 [1887].

M. Betti[1]) beschreibt eine Umwandlung von Azo-β-naphtol in ein Isomeres, dem er folgende Formel erteilt:



Mac Pherson[2]) berichtet, dafs Chinonbenzoyl-α-naphthylhydrazon in zwei verschieden gefärbten Formen kristallisiert; möglicherweise liegen Isomere vor, doch konnte kein chemischer Unterschied gefunden werden. Ferner erhielt Dimroth[3]) beim Benzol-azo-oxyphenylquecksilberchlorid zwei Formen, die sich in ihrem Verhalten beim Liegen an der Luft unterscheiden. Der Körper bildet ein gelbes Hydrat, welches im Vakuum das Wasser abgibt unter Übergang der Farbe in rot. An der Luft nimmt die Substanz wieder ein Molekül Wasser auf und wird gelb. Trocknet man dagegen bei höherer Temperatur, so wird kein Wasser aufgenommen. Dimroth nimmt an, dafs zwei Isomere existieren, die sich durch verschiedene Leichtigkeit der Hydratbildung unterscheiden; das bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Anhydrid wäre dann vielleicht die Hydrazonform.

Endlich hat Teichner[4]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf R-Chinon einen Körper bekommen, den er für ein Hydrazon hält, da er von dem wahren Farbstoff verschieden ist.



1) Gaz. ch. I. 30, II. 164 [1900].
2) Am. chem. Journ. 25, 485 [1901].
3) Ber. 35, 2860 [1902].
4) Ber. 38, 3377 [1905].

Was bei den Oxyazokörpern möglich ist, gilt natürlich auch für die Amidoverbindungen. So hat Thiele[1]) ein neues rosa gefärbtes Salz des p-Amidoazobenzols gefunden, das sich leicht in das gewöhnliche umwandelte. Doch kommt hier noch die Möglichkeit verschiedener Salzbildung in Betracht, bei der Amido- und der Azogruppe.

Die Stereoisomerie der Azokörper ist zum ersten Mal von Hantzsch und Werner[2]) in Erwägung gezogen worden; das einzige Beispiel, das damals in Betracht kommen konnte, Janovskys Trinitroazotoluole, mufste aber später nach den Untersuchungen von Klinger und Zuurdeeg[3]), sowie von Werner und Stiasny[4]) aus der Literatur gestrichen werden.

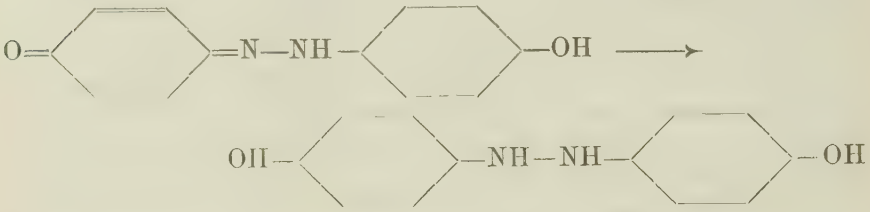
Vergleich der beiden p-Azophenole.

Das gewöhnliche Azophenol wurde von mir α, das durch Reduktion des Azins erhaltene β genannt. Ihr Aussehen ist sehr verschieden: α bildet bernsteingelbe oder hellbraune Täfelchen, die beim Entziehen des Wassers durch Erhitzen ein dunkelgrünes Pulver geben, das an feuchter Luft beständig ist; die β-Form besteht in rotbraunen Täfelchen, die beim Erhitzen unter Wasserverlust ziegelrot werden, das Pulver zieht an der Luft wieder ein Mol. Wasser an. Die Löslichkeit in Benzol ist ebenfalls wesentlich verschieden.

Die beiden Formen zeigen andererseits wieder so viel Gemeinsames, dafs man nicht daran denken kann, sie als konstitutionell verschieden zu interpretieren im Sinne der Chinon- und Phenolformeln. Übereinstimmend ist bei ihnen das Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien. Mit gasförmigem Ammoniak bilden sie unter allen Umständen wasserfreies Diammonsalz, das im Exsikkator oder an der Luft völlig dissoziiert. Azophenol α und β, so wie sie dabei hinterbleiben, nehmen an der Luft ein Mol. Wasser auf. Auch aus verdünntem Alkohol kristallisieren beide wasserhaltig. Von Silberoxyd wird die neue Modifikation gerade so leicht angegriffen und in Chinonazin verwandelt, wie das gewöhnliche Azophenol. Gegen Phenylhydrazin sind beide bis zu höheren Temperaturen beständig; sie verbinden sich mit einem Molekül der Base zu kristallisierenden Salzen. Wäre einer der Körper chinoid, so würde die Reaktion mit Phenyl-

1) Ber. 36, 3965 [1903].
2) Ber. 23, 11 [1890].
3) Annal. 255, 311 [1889].
4) Ber. 32, 3256 [1899].

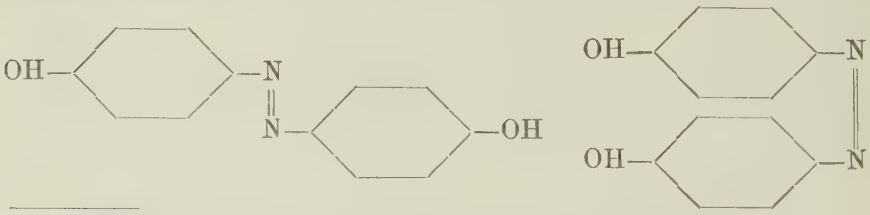
hydrazin zum Hydrazoderivat führen, wie es bei den Chinonhydrazonen von Mac Pherson und den Kondensationsprodukten Borsche's der Fall ist:



Als chinoide Verbindung wäre Azophenol gegen Alkalien einbasisch. Nun liefern beide Formen Diammonsalz. Man könnte nun annehmen, dies geschehe unter Umlagerung der festen Substanzen. Allein beim Dissoziieren der Ammonsalze werden α- und β-Azophenol mit sämtlichen Merkmalen wiedergewonnen. Überhaupt gelingt es recht schwer, die α- und β-Modifikation in einander umzuwandeln. Aus β erhält man α durch Destillation bei vermindertem Druck unter Zerstörung von viel Substanz; α liefert β, aber nicht ganz einheitlich, beim Kochen mit feuchtem Äther.

Hydratbildung von Azokörpern haben Hewitt[1]), sowie Farmer und Hantzsch[2]) beobachtet durch Hydrolyse von Chlorhydraten. Hantzsch stellte die Formel von einem Chinonhydrazon auf: $C_6H_5—NH—N=C_6H_4=(OH)_2$ und stützte damit seine chinoide Auffassung der Oxyazokörper. Auch Dimroth hält dies für möglich. Nun entsteht das Hydrat des β-Azophenols schon an feuchter Luft, das der α-Form bei längerer Behandlung mit Wasser. Folglich müfste das wasserfreie Produkt das Chinon sein; jedoch die Reaktion mit Ammoniak oder Phenylhydrazin weist nur auf die Phenolkonstitution hin.

Die beste Erklärung ist hier wohl die Annahme geometrisch isomerer Formen:



1) Ber. 28, 799 [1895]; 30, 1624 [1897]; 31, 2114 [1898].
2) Ber. 32, 589, 3090 [1899].

Die gewöhnlichen Mittel zur Umlagerung von Stereoisomeren, Erhitzen mit Alkalien oder Säuren haben allerdings nicht völlig zum Ziel geführt.

Vergleich von p-, o- und m-Azophenol.

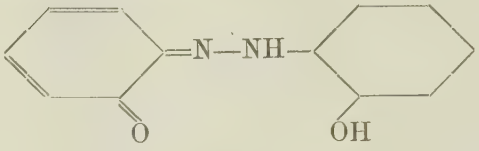
Um eine breitere Grundlage für die Bestimmung der Isomerien bei den Azokörpern zu gewinnen, ist es erforderlich, die einfacheren Verbindungen dieser Klasse, die in der älteren Literatur oft nur kurz behandelt worden sind, genauer zu untersuchen. Als Hauptreaktion wurde das Verhalten gegen Ammoniak gewählt. An Stelle des zur Charakterisierung von Pseudosäuren von Hantzsch vorgeschlagenen Verfahrens diente mir die Einwirkung von gasförmigem trockenem Ammoniak; eine Methode, die bequem genaue Beobachtung von Anfang an, sowie einwandfreie Bestimmung der Resultate mittelst der Wage gestattet. Ich verfolgte hierbei ein anderes Ziel wie Hantzsch, da es mir in der Hauptsache nur darum zu tun war, den Endwert der Reaktion zu erfahren.

Wie schon erwähnt, nimmt p-Azophenol stets zwei Mol. Ammoniak auf, das kristallwasserhaltige unter Abgabe des Wassers.

Die o-Verbindung ist der Oxydation mit Silberoxyd nicht zugänglich. Auch gegen Ammoniakgas zeigt sie ein anderes Verhalten als der p-Körper. Sie bildet nämlich nur ein Monoammonsalz. Dieses dissoziert an der Luft oder über conc. Schwefelsäure, ohne jedoch ein Hydrat zu bilden resp. in hygroskopischer Form zurückzubleiben. Auch beim Übergiefsen des Ammonsalzes mit Wasser entsteht kein Hydrat. Also auch dieser Körper, der nach der Ansicht anderer Autoren eher noch ein Chinonhydrazon sein könnte, also zur Bildung von Hydrat nach Hantzsch besonders befähigt sein müfste, verhält sich entgegengesetzt der chinoiden Formulierung.

Erhitzt man o-Azophenol zum Schmelzen oder destilliert es im Vakuum, so reagiert es darnach absolut nicht mehr mit Ammoniak, selbst bei tagelangem Aufstellen im Strom des Gases. Dieses Verhalten ist nicht etwa durch den Zustand der Trockenheit bedingt. Vollkommener Ausschlufs von Feuchtigkeit vermag bei der gewöhnlichen Substanz die Reaktion zu verzögern, aber die erhitzte Substanz liefert auch dann kein Ammonsalz, wenn man ihr reichlich Gelegenheit gibt, Luftfeuchtigkeit aufzunehmen. Es scheint also auch hier eine Isomerie vorzuliegen; leider ist diese nicht reagierende Form nicht beständig, da sie beim Auflösen wieder in das alte o-Azophenol übergeht.

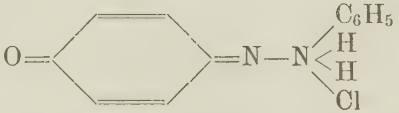
Das gewöhnliche o-Azophenol ist sicher ein Phenol, das aber nur zur Bildung eines Monoammonsalzes befähigt ist, infolge zu geringer Acidität; die indifferente Form wäre dann das Chinonhydrazon, das überhaupt nicht mehr mit Ammoniak reagieren würde:



m-Azophenol wurde ebenfalls zur Untersuchung herangezogen; sonderbarerweise reagierte dasselbe mit Ammoniak nicht in bestimmtem einfachem Molekularverhältnis. Der entsprechende Monooxyazokörper verhält sich nach den Untersuchungen Jacobsons[1]) gerade wie das p-Oxyazobenzol, mit Ausnahme seiner Reduzierbarkeit zum Hydrazophenol. m-Azophenol ist also wohl schwächer sauer als die p-Verbindung.

Verbindungen der Oxyazokörper mit Mineralsäuren.

Im Laufe der Arbeit wurde ich dazu geführt, mich mit der Salzbildung der Azophenole mit Halogenwasserstoff und Schwefelsäure zu beschäftigen. Für solche Körper wurde früher folgende Formel aufgestellt:



Die Addition der Säure sollte also an der Imidgruppe als dem stärkst basischen Teil des chinoid gewordenen Moleküls stattfinden. Wenn nun Wasser in Berührung mit dem Salze ein Hydrat gibt, so sollte das Wasser auch an die Stelle des Halogenwasserstoffs treten, es müfste also eine Ammoniumbase entstehen. Das entspricht aber gerade nicht der Hantzschen Auffassung der Hydrate; ein solcher Körper wäre auch stärker basisch. Aufserdem gibt es auch Hydrate mit $^1/_2$ Mol. Wasser, aber keine Chlorhydrate mit weniger als ein Mol. HCl. Ferner geben, was ja schon früher eingewendet worden

1) Jacobson und Hönigsberger, Ber. 36, 4093 [1903].

ist, auch Azobenzol und Azophenolester solche Anlagerungsprodukte mit Säuren; also Körper, bei denen ein bewegliches Wasserstoffatom gar nicht vorhanden, chinoide Konstitution deshalb ausgeschlossen ist.

Vorländer und Tuband[1]) haben die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Azokörper bei verschiedenen Temperaturen studiert und kommen zur Anschauung, dafs dieser Vorgang durch gewöhnliche Strukturformeln nicht ausgedrückt werden kann. Vorländer glaubt, dafs die Addition mit dem Wirken von elektrischer Anziehung erklärt werden müsse.

1) Ber. 37, 1644 [1904]. Vgl. ferner Vorländer, Ber. 36, 1488, 3528 [1903].

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Azophenol α.

p-Azophenol wurde entdeckt von Jaeger[1]), einem Schüler Baeyers, 1875 bei der Alkalischmelze von Nitrosophenol. Hepp[2]) erhielt es 1877 aus dem Phenetol, das er durch Kochen von p-Nitrophenetol mit Zinkstaub und Kalilauge dargestellt hatte, durch Erhitzen mit conc. Salzsäure. Weselsky und Benedikt[3]) fanden 1879 seine Entstehung durch Schmelzen von p-Nitrophenol mit Ätzkali. Sie erhielten es so in 30 % Ausbeute an reinem Körper, ferner durch Kuppeln von Diazophenolnitrat mit Phenolkalium ohne Angabe der Ausbeute. Bohn und Heumann[4]) bekamen es 1882 durch Alkalischmelze von p-Oxyazobenzolsulfosäure und Azobenzoldisulfosäure. Endlich wurde es von Vorländer[5]) 1902 erhalten durch Reduktion von Diazophenolchlorid mit ammoniakalischem Kupferoxydul. Er erhielt aus 24 g salzsaurem p-Amidophenol 7 g Substanz.

Ich versuchte die Darstellung durch Kuppeln von Diazophenolchlorid mit alkalischer Phenollösung, erhielt aber teils gar kein, teils sehr wenig und sehr unreines Azophenol. Diazophenolchlorid stellte ich nach Knövenagel dar aus salzsaurem p-Amidophenol in Alkohol mittelst Amylnitrit und Ausfällen mit Äther. Es stellte graue, sandige Kristalle vor, die trocken beim Berühren mit einem glimmenden Span gelinde verpufften unter Ausstofsen eines dichten Rauches karminroter Teilchen. Es wurden 5 g Diazophenolchlorid in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung zu einer Lösung von 4,5 g Phenol und 22 g kristallisierter Soda (drei Äquivalente) in 200 ccm Wasser zugegeben. Die

1) Ber. 8, 1499 [1875].
2) Ber. 10, 1652 [1877].
3) Annal. 196, 340 [1879].
4) Ber. 15, 3037 [1882].
5) Annal. 320, 131 [1902].

Flüssigkeit färbte sich dunkel rotbraun und schied Harz ab. Nach 18 Stunden wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich eine schmierige schwarze Masse ausschied, aus welcher ich durch wiederholte Kristallisation aus verdünntem Alkohol 1 g reines Azophenol erhielt. Das Harz und die übrigen Verunreinigungen liefsen sich entfernen durch mehrmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich diese nicht mehr rot färbte. Ich machte noch mehrere andere Versuche mit Kuppelungen, wobei ich Ätznatron teils rein, teils mit Soda verwandte und zwei oder vier Äquivalente auf ein Diazochlorid nahm, auch mit Kältemischung kühlte, zum Teil auch das Alkali erst nach einiger Zeit zufügte; ich erhielt aber beim Ansäuern nur ein braunes Öl mit Kresolgeruch oder schwarzes Harz, woraus sich nichts isolieren liefs.

Am reinsten bekam ich Azophenol nach Vorländer. 24 g salzsaures p-Amidophenol wurden in 250 ccm Alkohol gelöst, in Eis gekühlt und mit 22 g Amylnitrit versetzt nebst einigen Tropfen conc. Salzsäure. Nach einer halben Stunde wurde die dunkelblaue Flüssigkeit mit 500 ccm trockenem Äther versetzt, das ausgeschiedene Diazoniumchlorid abgesaugt und getrocknet. Dasselbe betrug 23 g. Inzwischen wurde eine Lösung von 250 g Kupfervitriol in 250 ccm Wasser und 100 g konzentriertem Ammoniak mit 30 g salzsaurem Hydroxylamin und 24 g Ätzkali in 200 g Wasser unter Kühlung reduziert. Dann wurde das Diazosalz in 200 ccm Eiswasser gelöst und unter kräftigem Rühren langsam in die Kupferlösung einfliefsen gelassen. Unter starkem Aufschäumen entstand ein dunkelgelber Niederschlag in gelbbrauner Flüssigkeit. Der Körper, der ein Ammonsalz des p-Azophenols ist, wurde abgesaugt, in Wasser verteilt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther aufgenommen. Aus der Mutterlauge der Darstellung kann durch Ansäuern und Ausäthern noch etwas gewonnen werden. Ich erhielt im ganzen 9 g Azophenol nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Auf das Diazosalz berechnet beträgt die Ausbeute also 57 % (Theorie 15,7 g).

Ferner stellte ich Azophenol nach Weselsky und Benedikt dar durch Kalischmelze von p-Nitrophenol. Das Verfahren wurde in folgender Weise verbessert: Statt die Substanz in das erhitzte Ätzkali einzutragen — dabei kommen leicht Verpuffungen vor und es lassen sich nur kleine Portionen verarbeiten — neutralisiert man zuerst das Nitrophenol und erhitzt es dann mit dem überschüssigen Alkali allmählich. Ich nahm jedesmal 10 g gepulvertes p-Nitrophenol, verrührte im Silbertiegel mit 10 g Wasser und 50 g Ätzkali und erhitzte gelinde

bis zur völligen Bildung des Kalisalzes. Dann wurde das überschüssige Wasser verdampft und durch Erhitzen auf ca. 200° die Reaktion eingeleitet. Nach Beendigung der Gasentwicklung nimmt man die dunkel violettrote Schmelze in Wasser auf und säuert mit Salzäure an. Dabei wird viel Cyanwasserstoff entbunden. Der ausgeschiedene braune Schlamm wird getrocknet und mit Äther ausgekocht. Die ätherische Lösung behandelt man zunächst mit Tierkohle; dann enthält sie noch in kleiner Menge als eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung eine Base, die sich durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure beseitigen läfst, worin sie sich mit roter Farbe löst. Eine Ätherlösung von reinem Azophenol färbt sich mit der Säure kaum rosa. Schliefslich wird das Produkt aus 50proz. Alkohol umkristallisiert; die Ausbeute beträgt 3—3,5 g (36—42 % der Theorie) an reiner Substanz.

Beschreibung von p-Azophenol α.

p-Azophenol kristallisiert in der von den früheren Autoren beschriebenen wasserhaltigen Form stets aus Alkohol und Äther, sofern man nicht Wasser bei den Versuchen aufs sorgfältigste ausgeschlossen hat und häufig auch aus Benzol. Die Kristalle sind hellbraun (aus Alkohol) oder bernsteingelbe (aus Äther) rhomboederähnliche, oft verwachsene Täfelchen mit bläulichem Reflex, im durchfallenden Licht grünlichgelb. Wasserhaltig wird die Substanz auch aus alkalischer Lösung gefällt und zwar durch Mineralsäuren als dunkelzitronengelbes Pulver, durch Kohlensäure in Form stark glänzender, rhomboederförmiger kleiner Kristalle.

Diese Form haben alle anderen Autoren in den Händen gehabt, aufser Jäger anscheinend, der jedoch seine Substanz nicht genauer beschrieb. Azophenol existiert aber auch in einer wasserfreien Modifikation. Diese erhält man in stark lichtbrechenden, grünlichbraunen, immer kreuzförmig verwachsenen Kristallen aus benzolischer Lösung, oft allein, oft neben der hydratischen Form, je nachdem man längere oder kürzere Zeit gekocht hat. Auch aus der Lösung von entwässertem Präparat in trockenem Äther oder beim Zersetzen des Sulfats mit ätherischem Ammoniak läfst sich die wasserfreie Substanz isolieren.

In Alkohol, Äther, Aceton und Essigester löst sich Azophenol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol, Toluol, Petroläther in der Kälte sehr schwer, heifs etwas leichter, in Wasser sehr schwer. In Benzol betrug die Löslichkeit bei 17° im Mittel von zwei Versuchen mit wasserhaltiger Substanz ca. 1:10800.

Wasserhaltiges Azophenol ist luftbeständig und verliert auch über H_2SO_4 das Wasser nur im Vakuum, natürlich jedoch beim Erhitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es auch durch die Reaktion mit Ammoniakgas entwässert. Stellt man dann das Ammonsalz über Schwefelsäure auf, so dissoziiert es und wasserfreies Azophenol hinterbleibt. So erhalten ist es hygroskopisch und gibt an feuchter Luft wieder das Hydrat. Ebenfalls tut dies das im Vakuumexsikkator getrocknete Azophenol. Hingegen sind die wasserfreien Kristalle und die bei 100° getrockneten an feuchter Luft beständig. Dies ist ein charakteristischer Unterschied gegenüber der β-Modifikation. Die Hydratbildung der erhitzten α-Form findet statt, wenn man die Substanz einige Zeit mit Wasser erwärmt, also ohne einen chemischen Eingriff.

Das wasserhaltige Azophenol α zeigt dunkelgelbe Pulverfarbe, die — was noch nicht angegeben war — beim Entwässern in der Hitze in ein Chromgrün umschlägt; stumpfer dunkelgrün wird die Farbe beim Verwittern im Vakuum, bei der Dissoziation der Ammonsalze ist das erhaltene Pulver öfters grünbraun. Die grüne Farbe ändert sich beim Aufbewahren nicht. Verdünnte Lösungen des Farbstoffs sind gelb gefärbt und tingieren grünlichgelb, konzentrierte sind orangegelb.

Der Schmelzpunkt ist in der Literatur meist ungenau verzeichnet: Jäger 214°, Weselsky und Benedikt und die meisten anderen Autoren geben 204° an; ich fand ihn von wasserhaltiger und wasserfreier Substanz bei 215° unter Zersetzung.

Azophenol wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien wie von Ammoniak mit tief orangeroter Farbe und grüngelb tingierend aufgenommen, hingegen nicht von Bicarbonat.

In conc. Schwefelsäure löst es sich leicht, in den Halogenwasserstoffsäuren nur ein wenig mit karminroter Farbe, während die Hauptmenge in Salz verwandelt wird. Versetzt man die Ätherlösung mit conc. Schwefelsäure, so fällt ein braunrotes Sulfat aus. Dasselbe zeigte aber bei der Analyse keine auf einfache Additionsverhältnisse stimmenden Zahlen. 0,4362 g gaben 0,2930 g $BaSO_4$ entsprechend 28,21 % H_2SO_4. Azophenol + 1 Mol. H_2SO_4 erfordert 31,41 %; $C_{12}H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ hätten 28,08 %, beim Erhitzen auf 100° wurde aber kein Wasser abgegeben.

Besonders schön erhält man die Additionsprodukte mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung in Form luftbeständiger stahlblauer Kristalle.

Hydrobromid: 0,3892 g Subst.: 0,2495 g AgBr (nach Carius).
$C_{12}H_{10}O_2N_2.HBr$. Ber.: Br 27,09 Gef.: 27,28 %.

Diese Additionsprodukte werden von Wasser wieder zerlegt. Bei der Halogenprobe durch Glühen mit Kalk traten Öltropfen vom Geruch nach Indol auf, die an der Luft sich blau färbten.

Solche halogenwasserstoffsauren Salze traten auch stets auf bei der gelinden Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Lösung von Azophenol in Eisessig oder Äther. Bohn und Heumann[1]) haben angegeben, dafs beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Azophenol zuerst ein dunkelvioletter Niederschlag entstehe, der chlorfrei sei, bei 195—196° schmelze, die Zusammensetzung des Azophenols habe und von Alkalien wieder in dasselbe verwandelt werde. Die Löslichkeit in Alkohol und Äther sei sehr gering. Dies könnte den Anschein erwecken, als ob Azophenol bei dieser Behandlung in eine neue Form übergeführt würde. Ich stellte deshalb nach den Angaben der Autoren zahlreiche Versuche an, auch unter veränderten Verhältnissen; ich bekam wohl immer eine Fällung von dem beschriebenen Aussehen und Verhalten, allein niemals war der Körper halogenfrei. Die Angabe von Bohn und Heumann mufs auf einem Irrtum beruhen, die Substanz ist nichts anderes als das Chlorhydrat des Azophenols; sie stimmte auch mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Salz überein. Der bei der Substitution entstehende Halogenwasserstoff bildet eben anfangs Salz.

Ich versuchte das entsprechende Hydrazophenol darzustellen, um zu sehen, was für eine Form durch Oxydation daraus entsteht; die Versuche schlugen aber alle fehl. Natriumstannit griff überhaupt nicht an, andere Mittel, wie Zinkstaub und Wasser lieferten Amidophenol. Bei Reduktionsversuchen, welche ich in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam anstellte, erhielt ich ein einziges Mal einen Körper, der nicht Amidophenol war, aber auch nicht die Hydrazoverbindung. Er bildete farblose, anscheinend rhombische Prismen, war in Äther ziemlich leicht löslich und schmolz bei ca. 150°. Mit Salzsäure kurz erwärmt, dann mit Natronlauge übersättigt, entstand deutlicher Isonitrilgeruch. Von der Luft wurde die Substanz nicht zu Azophenol oxydiert. Der geringen Menge wegen konnte keine Analyse vorgenommen werden.

Beschreibung von β-Azophenol.

Durch Reduktion von Chinonazin entsteht die neue Modifikation von p-Azophenol. Am besten sieht man den Unterschied bei dem

1) Ber. 17, 275 [1884].

durch Reduktion mit Phenylhydrazin erhaltenen Körper; die Methode ist bereits im ersten Teil genau angegeben.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet β-Azophenol dunkelrote oder rotbraune Blättchen oder Täfelchen mit schön blauem Reflex; oft zu sägeförmigen Aggregaten vereinigt. Unter dem Mikroskop erscheinen die Kristalle in der Durchsicht grüngelb, aber granatrot, wenn zwei Kristalle sich kreuzen. Die Farbe des Pulvers ist blaustichig braunrot und wird durch Erhitzen auf 110—140° ziegelrot bis hochrot; beim Aufbewahren geht die Farbe der erhitzten Substanz, auch bei Ausschluſs von Feuchtigkeit, im Laufe von einigen Tagen in braun über, kann aber durch erneutes Erhitzen wieder hervorgerufen werden.

Azophenol β zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie α; gröfser ist jedoch die Löslichkeit in Benzol, ich fand bei 17° im Mittel von drei Versuchen ca. 1:1500. Die Farbe der ätherischen Lösung ist mehr orangestichiggelb wie bei α. Aus alkalischer Lösung fällt Azophenol β mit Kohlensäure in dunkelroten, stark blauschillernden, rhomboedrischen Kriställchen.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von β lag bei 208°, der umkristallisierten Substanz bei 210°; bei fortgesetztem Umkristallisieren steigt er auf 212°. Dabei wird das Azophenol auch im Ausschen der α-Form ähnlicher, freilich ohne die Eigenschaft, beim Erhitzen rot zu werden, einzubüfsen. Das durch Reduktion mit schwefliger Säure erhaltene Azophenol war von Anfang an dem gewöhnlichen äufserlich ähnlicher.

Auch im Verhalten im Vakuumexsikkator ist ein Unterschied zu bemerken, die β-Form wird viel langsamer wasserfrei als α. Der erhitzte rote Körper nimmt an der Luft wieder ein Mol. Wasser auf und nimmt die ursprüngliche Farbe wieder an. Gegen Ammoniak zeigt die Form dasselbe Verhalten wie α; es werden ebenfalls zwei Moleküle aufgenommen. Addition von Säuren findet gleichfalls statt, wie auch Salzbildung mit Phenylhydrazin.

Zusammensetzung:

I. Wasserhaltige Substanz $C_{12}H_{10}O_2N_2 . H_2O$: 0,1648 g.
0,3763 g CO_2 0,0786 g H_2O.

Berechnet:	C 62,02	H	5,21
Gefunden:	C 62,27	H	5,33

II. Wasserfreie Substanz $C_{12}H_{10}O_2N_2$: 0,1996 g.
0,4944 g CO_2 0,0862 g H_2O.

Berechnet:	C 67,24	H	4,70
Gefunden:	C 67,55	H	4,82

Umwandlung von β in α.

Stereoisomere Körper lassen sich durch Erhitzen für sich oder mit geeigneten Mitteln in der Regel in einander überführen. Ich versuchte zunächst die Umlagerung von β in α durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr. Dabei trat aber Spaltung des Moleküls ein, es entstand chloriertes Amidophenol. Durch Überführen in Chlorhydrat und nachheriges Zersetzen mit Wasser gelang die Umwandlung nicht; ebensowenig durch wiederholtes Verschmelzen mit Ätzkali unter Erhitzen auf 200°. Hingegen gelingt die Überführung durch Destillation unter vermindertem Druck, allerdings mit viel Verlust. Ich erhielt aus 0,5 g der β-Form auf diese Art ca. 0,1 g Kristalle von grünbrauner Farbe, die beim Zerreiben das grüne Pulver des gewöhnlichen Azophenols lieferten.

Umwandlungsversuche von α in β.

Das gewöhnliche Azophenol konnte vielleicht in ein Isomeres überzuführen sein durch Behandlung mit geeigneten Mitteln, z. B. Schwefelsäure. Ich löste Azophenol in dem zwanzigfachen Gewicht konzentrierter Säure ohne Anwendung von Wärme und fällte durch Zusatz von viel Wasser aus. Ich bekam so dunkelrote Kristallnadeln; dieselben enthielten jedoch Schwefel. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol waren sie nicht zu reinigen, es resultierten wieder rote Kristalle; jedoch erhielt ich das gewöhnliche Azophenol wieder durch Waschen der ätherischen Lösung mit Bicarbonat. Der Körper war oberflächlich sulfuriertes Azophenol.

Ich stellte nun Versuche mit Lösungsmitteln an, indem ich Lösungen von Azophenol einige Zeit erhitzte. Beim Kochen in Benzol erhielt ich dabei die neue wasserfreie Kristallisation, welche aber nicht strukturell verschieden ist.

Ein anderes Resultat erhielt ich beim Kochen der angefeuchteten ätherischen Lösung am Rückflufskühler. Die Kristallisation aus solcher Flüssigkeit nimmt, fein zerrieben und in dünner Schicht in einen auf 140° erhitzten Trockenschrank gebracht, ziegelrote Farbe an. Besonders schön gelingt dies, wenn man im Reagensglas etwas Azophenol mit feuchtem Äther kocht, dann die Lösung verdampft und den Rückstand in freier Flamme vorsichtig erhitzt. Der so hergestellte dünne Beschlag färbt sich dabei hochrot. In gröfserer Menge jedoch und in dickerer Schicht erhitzt, färbt sich die Masse teils grün teils rot. Möglicherweise erhält man so Mischungen der beiden Substanzen, aber die Masse geht dann bald ganz in die grüne Modifikation über.

Es ist wenigstens leicht zu beobachten, dafs in der roten Kruste dunkelgrüne Stellen erscheinen, die immer gröfser werden; es sieht aus als ob ein wenig der gewöhnlichen Substanz die neue Form leicht umwandeln kann. Da die Eigenschaften der roten Modifikation viel leichter an dem Reduktionsprodukt studiert werden können, verwandte ich auf die obige Methode weiter keine Zeit mehr.

In folgender Tabelle sind die Zahlen für die Entwässerung und Wasseraufnahme von p-Azophenol α und β angegeben. Die Theorie für Verlust von 1 Mol. beträgt 7,76 % von wasserhaltigem Azophenol, für Aufnahme von 1 H_2O 8,41 % für wasserfreie Substanz.

Präparat	Menge g	Wasser im Vak. über H_2SO_4 abgegeben	%	Wasser bei 100° abgegeben	%	Wasser an der Luft aufgenommen	%
α aus verd. Alkohol krist. .	0,4086	0,0309	7,56	—	—	0,0303	8,02
do.	0,3759	—	—	0,0295	7,85	0	0
α aus Äther krist.	0,9948	—	—	0,0814	8,18	0,0003	0,03
α aus Alkalilösung mit H_2SO_4 gefällt	0,4542	0,0347	7,64	—	—	—	—
α braune Kristalle aus Benzol	0,4645	0	0	0,0009	0,19	—	—
β aus verd. Alkohol krist. .	0,4037	0,0312	7,73	—	—	—	—
do.	0,3962	0,0297	7,50	—	—	0,0226	6,17
do.	0,4222	—	—	0,0345	8,17	0,0329	8,49
do.	0,3578	—	—	0,0299	8,35	0,0189 für 0,2542	7,43

Phenylhydrazinsalze von α- und β-Azophenol.

Auch mit organischen Basen wie Phenylhydrazin und Anilin bilden die beiden Körper Salze; dieselben entstehen nur mit Überschufs von Base und werden von Lösungsmitteln leicht wieder zerlegt. Man erhält dabei die Substanzen unverändert wieder. In benzolischer Lösung hergestellt, entstanden die Salze meist mit Kristallbenzol.

1 g Azophenol wird mit 3 g Phenylhydrazin zerrieben; es entsteht ein Brei feiner Kristalle. Dann werden 100 g Benzol zugefügt und zur Lösung erwärmt; beim Abkühlen schied sich nach einiger Zeit eine sehr schöne Kristallisation langer goldgelber Prismen ab mit rhombischem Querschnitt, die Kristallbenzol enthielten und an der

Luft augenblicklich verwitterten. Die Menge betrug 1,5 g. Der genaue Benzolgehalt konnte nicht ermittelt werden, er beträgt wohl ein halbes Molekül (0,2530 g feucht abgepreſst gaben im Vakuum 0,0315 g ab = 12,45 %; für 1 Benzol berechnet sich die Abnahme zu 19,50, für $^1/_2$ Mol. zu 10,06 %). Seltener erhielt ich benzolfreie strohgelbe Täfelchen. Umkristallisieren lieſsen sich die Salze nicht. Beim Erwärmen auf ca. 150° tritt die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins ein; neben schwarzer Schmiere entsteht dabei viel p-Amidophenol, das sich leicht nachweisen läſst.

Zur Analyse wurden die Körper im Vakuum zur Konstanz gebracht. Mit Kristallbenzol konnten sie nicht analysiert werden, da die Verwitterung zu rasch eintritt. Es vereinigen sich gleiche Moleküle Phenol und Base.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_2N_2 . C_6H_8N_2$.

I. α-Form 0,2529 g Subst. 40,2 ccm N, 17°, 724 mm.

II. β-Form 0,1958 g Subst. 30,4 ccm N, 17°, 714 mm.

Berechnet: N 17,43 %. Gefunden: I. 17,58

II. 16,91

Reaktion der Azophenole α und β mit Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniakgas auf die Azophenole wurde in folgender Weise untersucht: die feingepulverten Substanzen wurden in sehr weiten niedrigen Wägegläschen, die mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschlieſsbar waren, in einem mit Baryumoxyd beschickten Exsikkator aufgestellt. Durch den Tubus desselben lieſs man das scharfgetrocknete Gas einströmen und mittelst eines Glasrohres mit Hahn austreten, der nach Verdrängung der Luft im Apparat nur auf geringe Öffnung gestellt war. Vor der Wägung wurde natürlich das Ammoniak in den Gläschen durch Luft verdrängt. Die Behandlung wurde bis zur Gewichtskonstanz vorgenommen.

Sämtliche Präparate von p-Azophenol α und β liefern, wie die nachstehende Tabelle zeigt, wasserfreies Diammonsalz und zwar die Kristallisationen mit Wassergehalt unter rascher Verdrängung des Wassers, das sich anfangs in Tröpfchen am Wägeglas kondensiert. Die im Vakuum entwässerten Proben nahmen stets das Ammoniak erst nach längerer Einwirkung an, während alle anderen sofort damit reagierten.

Die Ammonsalze sind tiefgelb gefärbt. Nimmt man mit conc. Schwefelsäure das Ammoniak weg, so resultiert ein Körper von der Pulverfarbe des entwässerten Präparates; stellt man die Ammonsalze an der Luft auf, so wird die Farbe der gepulverten wasserhaltigen

Substanz angenommen. Dafs die Änderung an der Luft wirklich von der Aufnahme von Wasser herrührte, wurde durch Untersuchung bestimmt. Das Wasser wird hierbei gerade so rasch angenommen, wie das Ammoniak abgegeben. Die so wieder erhaltenen Azophenole zeigten keinen Unterschied gegen früher.

Beschleunigung der Reaktion durch Feuchtigkeit findet nicht statt. Die wasserhaltige Substanz reagiert gerade so rasch wie die bei 100° getrocknete. Dabei scheint das zweite Molekül Ammoniak wenig langsamer aufgenommen zu werden als das erste: 0,3311 g β-Form erhitzt, addierten in 15 Minuten 24,4 mg, dann in 15 Minuten 16,0 mg, dann in 10 Minuten 3,6 mg, dann in 20 Minuten 5,6 mg, dann in ca. 100 Minuten 0,8 mg.

Bildung und Dissoziation der Ammonsalze von α und β.

Theorie für 2 Mol. NH_3: + 15,93 %; für $2NH_3—H_2O$: + 6,94 %; für Aufnahme von 1 Mol. Wasser: + 8,41 % für das wasserfreie Azophenol berechnet.

Präparat	Art der Trocknung	Menge	Zunahme mit NH_3	%	Verlust über H_2SO_4	Zunahme an der Luft	%
α krist. aus verd. Alkohol . .	lufttrckn.	0,6153	0,0418	6,79	—	—	—
α aus alkalischer Lösung mit H_2SO_4 gefällt	"	0,4406	0,0295	6,70	0,0637[1])	—	—
	"	0,5447	0,0367	6,74	0,0691	0,0426	8,48
α aus alkalischer Lösung mit CO_2 gefällt	"	0,2878	0,0197	6,85	0,0420	0,0194	7,31
α krist. aus verd. Alkohol	im Vakm.	0,5193	0,0757	14,58	0,0758	0,0415	7,99
	üb. H_2SO_4	0,3849	0,0576	14,96	0,0592	—	—
α krist. aus Äther	do.	0,5846	0,0902	15,43	0,0902	0,0488	8,35
α krist. aus verd. Alkohol . .	lufttrckn.	0,5409	0,0340[2])	6,29	0,0773	0,0421	8,46
do.	bei 100°	0,3328	0,0498	14,96	0,0498	0,0266	7,99
		0,4797	0,0758	15,80	—[3])	0,0411	8,57
α krist. aus Äther	do.	0,4187	0,0665	15,88	—[3])	0,0356	8,50
α krist. aus Benzol . . .	lufttrckn. (wasserfrei)	0,4690	0,0718	15,31	—[3])	0,0372	7,93
α Chlorhydrat	im Vakm. üb. H_2SO_4	0,4437	0,0953	21,48 berechn. 20,49	—	—	—
β krist. aus verd. Alkohol . .	lufttrckn.	0,1907	0,0111	5,82	0,0265	0,0143	8,16
do.	bei 100°	0,3279	0,0501	15,31	0,0500	0,0269	7,57
		0,3311	0,0504	15,22	0,0506	0,0270	8,15

1) Der Gewichtsverlust war bei diesem Beispiel erst im Vakuum vollständig.

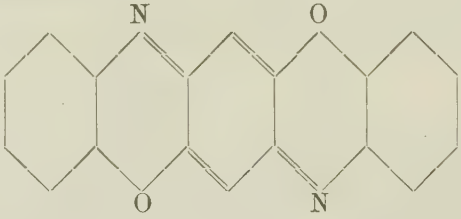
2) Die Zunahme ist zuerst viel gröfser, da NH_3 rascher aufgenommen wird als das Wasser verschwindet.

3) Diese Ammonsalze wurden sofort an die Luft gebracht.

Darstellung von o-Azophenol.

Das von Weselsky und Benedikt[1]) entdeckte o-Azophenol stellte ich nach der Methode dieser Autoren dar durch Kalischmelze von o-Nitrophenol, mit der bei der p-Verbindung beschriebenen Änderung. Ich erhielt aus 100 g o-Nitrophenol nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 20 g o-Azophenol.

Bei dieser Reaktion entsteht, was die Autoren nicht gefunden haben, ein faſsbares Nebenprodukt. Aus dem vom Azophenol mittelst Äther befreiten Rückstande läſst sich mit viel siedendem Benzol ein dunkelroter Körper ausziehen, der in conc. Schwefelsäure sich tiefblau löst, sehr hoch schmilzt und beim Erhitzen in schönen Kristallblättern unzersetzt sublimiert. Die Lösung in Benzol fluoresziert sehr schön grün. Aus dem o-Azophenol lieſs sich die geringe anhaftende Menge entfernen durch Lösen in Lauge und Ausschütteln mit Benzol. Die Substanz erwies sich durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung als Triphendioxazin:



0,1844 g Subst.: 0,5098 g CO_2, 0,0603 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_2N_2$	Berechnet:	C	75,48	H	3,52
	Gefunden:	C	75,40	H	3,65

Eigenschaften von o-Azophenol.

o-Azophenol ist in Äther nicht sehr leicht löslich; in kaltem Benzol löst es sich 1 : 60, leichter in heiſsem. Es kristallisiert in goldgelben, stark glänzenden Blättern oder orangeroten langen Nadeln, die in der Regel strahlig verzweigt sind. Rasch kristallisiert, schieſst es in orangegelben, sehr leichten, wolligen Nadeln an. Es zeigte schwach bläulichen Reflex. Die Pulverfarbe ist tiefgelb, der Schmelzpunkt 172° (Weselsky 171°). Die Kristalle sind unter allen Umständen wasserfrei. Im Vakuum läſst es sich ohne Zersetzung destillieren, es setzt sich hierbei in orangegelben Nadeln an. Das Bleisalz des o-Azophenols ist purpurrot.

---

1) Ber. 11, 398 [1878] und Annal. 296, 344 [1879].

o-Azophenol mit Ammoniak.

Gewöhnliches o-Azophenol nimmt in einigen Stunden ein Molekül Ammoniak auf und verwandelt sich in einen kaffeebraunen Körper. Beim Stehen an der Luft wird das Ammoniak wieder abgegeben, ohne dafs Hydratbildung dabei stattfindet. Erhitzt man o-Azophenol auf ca. 110—130°, so bleibt es beim Behandeln mit Ammoniak zunächst lange unverändert, nach ca. einem Tag trat Reaktion ein, es nahm dann ein Mol. Ammoniak auf. Das Ammonsalz, von NH_3 befreit, verhielt sich bei Wiederholung des Versuches dann wie das gewöhnliche nicht erhitzte.

Destilliert man das o-Azophenol oder schmilzt man es vorsichtig einige Minuten, so reagiert es überhaupt nicht mit Ammoniak. Kristallisiert man diese Form jedoch aus Benzol um, so entsteht wieder das gewöhnliche.

Ich untersuchte nun, ob die Reaktion mit Ammoniak von der Anwesenheit von Feuchtigkeit abhängig ist. Ich verwandte zu dem Zweck Azophenol, das über Phosphorpentoxyd im Vakuum mehrere Tage getrocknet war. Dasselbe reagierte zwar etwas langsamer, aber doch. Mit feuchtem Ammoniakgas reagierten schliefslich nach längerer Einwirkung auch die erhitzten Präparate.

Bei diesen Reaktionen zeigten die Blättchen kein anderes Verhalten als die nicht durch Schmelzen erhaltenen Nadeln.

Hydratbildung fand auch nicht statt beim Behandeln des Ammonsalzes mit Wasser oder Kochen von Azophenol.

Bildung des Monoammonsalzes von o-Azophenol.

Die Theorie für Aufnahme von 1 Molekül NH_3 beträgt 7,96 %.

Präparat	Zustand	Menge	Versuchsdauer	Zunahme	%
			Stunden		
Kristalle aus Alkohol . .	getrocknet über H_2SO_4	0,2608	21	0,0201	7,04
Kristalle aus Alkhl. (Blättchen)	do.	0,3111	15	0,0227	7,26
Kristalle aus Alkhl. (Nadeln)	do.	0,2137	18	0,0154	7,21
Kristalle aus Alkohol . . .	do.	0,3441	14	0,0263	7,64
Dasselbe nach Dissoziation über H_2SO_4	1 Std. auf 100 bis 110° erhitzt	0,3414	12	0,0254	7,44
Kristalle aus Alkohol . .	2 Stdn. bei 100 bis 110° erhitzt	0,3492	18	0,0017	0,49
Dasselbe nochmals aus Benzol kristallisiert	getrocknet über H_2SO_4	0,2082	18	0,0144	6,92

Präparat	Zustand	Menge	Versuchsdauer	Zunahme	%
			Stunden		
Kristalle aus Alkohol . .	bei 120° getrocknet	0,2596	15 bzw. 18	0,0097 bzw. 0,0146	3,74 5,62
do.	2 Stunden bei 130° erhitzt	0,2005	24 bzw. 38	0,0002 0,0152	7,58
do.	do.	0,2816	do. do.	0,0005 0,0221	7,85
Dieselben nach Dissoziation über H_2SO_4	—	0,2005 0,2816	6	0,0145 0,0213	7,23 7,56
Blättchen aus Alkohol . .	auf 130° erhitzt	0,3042	40	0,0005	0,16
Kristalle aus Alkohol . .	36 Std. im Vak. über P_2O_5	0,2134	7 bzw. 17	0,0003 0,0151	7,06
Geschmolzene Substanz . .	—	0,2784 0,3032	32 bzw. 40	0 0	0 0
Destilliert im Vakuum . .	—	0,2676 0,2355	60	0 0	0 0
Dasselbe nachher aus Benzol kristallisiert	über H_2SO_4 getrocknet	0,2854	21	0,0160	6,14

m-Azophenol.

Der m-Körper wurde von E. Klappert[1]) durch elektrochemische Reduktion des Nitrophenols zuerst dargestellt; dann von Elbs und Kirsch[2]) durch Diazotieren von m-Azoanilin und Verkochen bereitet.

Weselsky und Benedikt geben an[3]), beim Verschmelzen von m-Nitrophenol sei die Reaktion so heftig, dafs alles verkohlt werde. Der Körper läfst sich aber doch darstellen, wenn man den Versuch in der bei der p-Verbindung beschriebenen Weise ausführt und nicht mehr wie 5 g auf einmal verwendet. Aus 30 g m-Nitrophenol erhielt ich nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 4,5 g m-Azophenol.

Auch bei dieser Reaktion entsteht ein Nebenprodukt; ich wurde aber erst zu spät darauf aufmerksam, da der Körper leichter löslich war, so dafs ich keine zur Analyse hinreichende Menge bekam. Die Substanz bildete hellgelbe Nadeln, welche sich in Lauge kirschrot lösten; bei Zugabe von Säure trat Entfärbung ein.

m-Azophenol bildet hell bronzegelbe, metallglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 205°. Es kristallisiert wasserfrei, ist auch auf

1) Ztschr. f. Elektrochem. 8, 791 [1902].
2) J. pr. Chem. 67, 266 [1902]
3) Annal. 196, 347 [1879].

keine Weise zur Bildung eines Hydrates zu bringen. Das Bleisalz ist hellbraun.

Der Körper reagiert mit Ammoniak nicht in einfachem Verhältnis, die aufgenommene Menge liegt zwischen ein und zwei Mol.

Für $1NH_3$ berechnet sich eine Zunahme von 7,96, für $2NH_3$ 15,93 %.

Menge	Zustand	Zeit	Aufgenommenes Ammoniak	%
0,2392	über H_2SO_4 getrocknet	7 Std.	0,0310	12,96
0,2997	„	14 Std.	0,0401	13,38
0,3292	„	15 bzw. 24 Std.	0,0379 0,0431	11,51 13,09
0,2762	auf 120° erhitzt	6 Std.	0,0239	8,65
0,2492	auf 120 bis 150° erhitzt	17 Std.	0,0334	13,40

Die Reaktion des Azophenols begann erst nach ca. zwei Stunden vom Einbringen in die Ammoniakatmosphäre an. Die Farbe des Ammonsalzes ist rötlichbraun, es dissoziiert an der Luft wie das des o-Azophenols.

Curriculum vitae.

Ich, Max Benz, bin geboren zu Ludwigsburg am 21. August 1879, als Sohn des † O/Amtssparkassiers Albert Benz, und evangelischer Konfession. Ich besuchte dort das Gymnasium bis 1895, um mich dann dem Apothekerberuf zu widmen. Die Lehrzeit brachte ich 1895—1898 in Gr.-Sachsenheim zu; während der dreijährigen Konditionszeit war ich in Apotheken zu Zell a. H. (Baden), Memmingen und Aschaffenburg (Bayern) und Ludwigsburg (Württbg.) tätig. Im S.S. 1901 bezog ich die Universität München und erwarb dort W.S. 1902 die Approbation als Apotheker. Meiner Militärpflicht genügte ich im Winter 1900/1901 in Ludwigsburg und im Sommer 1903 in Passau. Ich studierte nun weiter Chemie in München und ging im W.S. 1905/6 an das Polytechnikum in Zürich, woselbst ich jetzt noch tätig bin.